

Synthese und Untersuchung von Formaldehyd-S-Vinylmercaptalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Klaus-Dieter Gollmer
aus Essen

Marburg 1967

Synthese und Untersuchung von Formaldehyd-S-Vinylmercaptalen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn



vorgelegt von

Klaus-Dieter Gollmer

aus Essen

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg /Lahn als

Dissertation angenommen am 4.12.1967

Tag der mündlichen Prüfung am 20.12.1967

Berichterstatter: Prof. Dr. F.H. Müller

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Böhme

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Feb. 1965 bis Juli 1967 im Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg /Lahn durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. F. H. Müller, dem Direktor des Institutes für Polymere der Philipps-Universität in Marburg/Lahn, möchte ich für das Interesse an dieser Arbeit und für die großzügige Förderung, die er ihr stets zukommen ließ, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dozent Dr. H. Ringsdorf danke ich sehr herzlich für die anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	3
2. ALLGEMEINER TEIL	4
2.1. <u>Darstellung der Monomeren</u>	4
2.1.1. Darstellung der Formaldehyd-S-S-hydroxy- äthylmercaptale	4
2.1.2. Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale	5
2.2. <u>Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren</u>	7
2.2.1. Diskussion der Massenspektren	7
2.2.2. Diskussion der Infrarotspektren	11
2.2.3. Diskussion der UV-Spektren	13
2.2.4. Diskussion der NMR-Spektren	15
2.3. <u>Reaktionen der Monomeren und Polymeren</u>	21
2.3.1. Radikalische Polymerisation der Formaldehyd- S-vinylmercaptale	21
2.3.1.1. Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Initiator	22
2.3.1.2. Einfluß der Methylengruppe ($\text{S-CH}_2\text{-S}$) auf das Polymerisationsverhalten	24
2.3.1.3. Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiator	26
2.3.1.4. Modellreaktionen von Acylperoxiden mit nieder- molekularen und makromolekularen Formaldehyd- mercaptalen	27
2.3.2. Kationische Polymerisation der Formaldehyd- S-vinylmercaptale	35
2.3.3. Oxidation der Poly-S-vinyl-formaldehyd- mercaptale zu Poly-vinyl-methylendisulfon	36

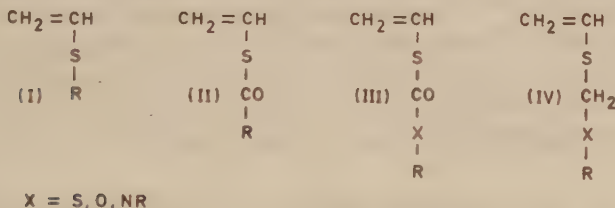
2.3.4.	Strukturuntersuchung von Poly-S-vinylmercaptalen mit Hilfe der Massenspektroskopie	37
2.3.4.1.	Pyrolytische Abbaureaktionen von Polyvinylmercaptalen	38
2.3.4.2.	Ermittlung von Strukturdifferenzen radikalisch und kationisch dargestellter Poly-S-vinylmercaptale	42
2.4.	<u>Quantitative Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Formaldehyd-S-vinylmercaptale</u>	46
2.4.1.	Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen mit Styrol	46
2.4.2.	Einfluß der Struktur auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der Formaldehyd-S-vinylmercaptale	48
2.5.	Einfluß von Polymercaptalen auf röntgenbestrahlte biologische Systeme	58
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	61
3.1.	<u>Synthese und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen</u>	61
3.1.1.	Darstellung der Formaldehyd- β -hydroxyäthylmercaptale	61
3.1.2.	Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale	63
3.1.3.	Umsetzung von Acylperoxiden mit niedermolekularen und makromolekularen Formaldehydmercaptalen	65
3.1.3.1.	Darstellung von niedermolekularen Acyloximercaptalen und ihre Hydrolyse zu Ameisensäure-S-alkylthioester	65
3.1.3.2.	Darstellung von makromolekularen Acyloximercaptalen	69
3.1.4.	Oxidation der Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptale zu Poly-S-vinyl-methylendisulfon	70
3.1.5.	Bestimmung der Übertragungskonstanten (K_H)	71

3.2.	<u>Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren</u>	74
3.3.	<u>Polymerisation der Monomeren</u>	76
3.3.1.	Radikalische Polymerisation der S-Vinylmonomeren mit Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Initiator	76
3.3.2.	Viskosimetrische Messungen an Poly-S-vinylmercaptalen	76
3.3.3.	Osmotische Molekulargewichtsbestimmung von Poly-S-vinylmercaptalen	78
3.3.4.	Kationisch initiierte Polymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale	79
3.4.	<u>Kinetische Messungen</u>	80
3.4.1.	Copolymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale mit Styrol	80
3.4.2.	Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (V_p)	83
3.4.2.1.	Polymerisationsbedingungen	83
3.4.2.2.	Polymerisationsdilatometer	83
3.4.2.3.	Reproduzierbarkeit der Messungen	84
3.4.2.4.	Ermittlung der Polymerisationsumsätze	84
3.4.2.5.	Polymerisation der S-Vinylmercaptale	85
4.	ZUSAMMENFASSUNG	90
5.	LITERATURVERZEICHNIS	93
6.	LEBENS LAUF	98

1. EINLEITUNG

Makromolekulare Verbindungen mit bivalentem Schwefel sind sowohl von technologischem als auch wissenschaftlichem Interesse. Es sei hier nur an die Verwendung von Polysulfiden als ölfeste Kautschuke ¹⁾ und an Arbeiten über das Red-Ox-Verhalten von mercaptogruppenhaltigen Polymeren als Modellverbindungen für Enzymsysteme ^{2),3)} erinnert. Hierher gehören auch neuere Untersuchungen über makromolekulare Poly-S-vinylverbindungen und ihre Copolymerisate als langfristig wirksame Schutzsubstanzen gegen ionisierende Strahlung ⁴⁾.

In der Literatur sind S-Vinylverbindungen mit zweiwertigem Schwefel bisher in den folgenden Substanzklassen beschrieben worden:



Über die S-Vinylthioäther (I) und ihre Polymerisate existieren zahlreiche systematische Arbeiten ⁵⁾. Von C.C. PRICE und S.OAE wurde das Elektronen-acceptor-donator-Verhalten von bivalentem Schwefel vor allem im Vergleich mit den analogen O-Vinyläthern eingehend untersucht ⁶⁾. Es wurden hierbei vor allem IR- und UV-Daten, sowie die Q- und e-Werte der Copolymerisation diskutiert.

S-Vinyllderivate der Carbonsäure (II) wurden erstmals von W. REPPE und H. HOPFF ⁷⁾ beschrieben. Das Poly-S-vinylthioacetat (II) ($\text{R} = \text{CH}_3$) diente als Ausgangsprodukt für die Darstellung der SH-gruppenhaltigen Polymeren. Sie scheinen vor allem zu Strahlenschutzuntersuchungen geeignet und wurden von C.G. OVERBERGER und Mitarbeitern ³⁾ als Prophylactika

gegen ionisierende Strahlen vorgeschlagen. Oxidationsversuche an diesen Polymercaptanen ergaben eine ca. zehnfach schnellere Oxidierbarkeit gegenüber niedermolekularen Modellsubstanzen ⁸⁾.

S-Vinylkohlendisäureester (III) wurden in der Literatur erst neuerdings beschrieben ⁹⁾. Der Struktureinfluß von Substituenten auf das Reaktionsverhalten der S-Vinylgruppe wurde von H. RINGSDORF, N. WEINSHENKER und C.G. OVERBERGER mit Hilfe der Copolymerisation untersucht. Die Q - und e -Werte von S-Vinyl-monothiocarbamat (III) ($X = N$), von S-Vinylthioacetat und einiger S-Vinylthioäther wurden diskutiert und mit den Werten entsprechender O-Vinyl- und N-Vinylverbindungen verglichen.

Eine in der organischen Chemie gut untersuchte Verbindungsklasse mit bivalentem Schwefel stellen die Aldehydmercaptale ($R-S-CHR-S-R$) dar ¹⁰⁾. Ihre ungesättigten Vertreter, die S-Vinylmercaptale ($CH_2=CH-S-CHR-S-R$) (IV) wurden bisher jedoch kaum bearbeitet. In der Literatur finden sich lediglich Hinweise auf die Darstellung und das Cyclopolymerisationsverhalten des Formaldehyd-S,S'-divinylmercaptals ¹¹⁾.

Im Rahmen von Untersuchungen über O-, S- u. N-Vinylverbindungen war es deshalb von Interesse, diese Verbindungsklasse am Beispiel der S-Vinyl-formaldehydderivate im Detail zu untersuchen.

Neben der Synthese und Charakterisierung der Monomeren interessierte hierbei besonders die Untersuchung des Reaktionsverhaltens dieser Verbindungen in Abhängigkeit von ihrer Struktur, so z.B. der Einfluß der Substituenten (R) und der $S-CH_2-S$ -Gruppe. Diese Frage sollte mit Hilfe der Kinetik der Homopolymerisation und Copolymerisation untersucht und mit entsprechenden spektroskopischen Strukturdaten der einzelnen S-Vinylverbindungen vergleichend diskutiert werden. Im Hinblick auf die Klärung der Zusammenhänge zwischen spektroskopischen Beobachtungen und chemischem Verhalten kommt dabei der systematischen Untersuchung von homologen Reihen eine besondere Bedeutung zu.

Vergleichende Untersuchungen dieser Art sind im Gegensatz zu den zahlreichen Arbeiten über das Copolymerisationsverhalten von ungesättigten Verbindungen in der Literatur bisher nur vereinzelt beschrieben. So wurden erst nach Beginn der vorliegenden Arbeit von IMOTO und Mitarbeitern entsprechende kinetische, IR- und UV-Messungen an p-substituierten Styrolen, sowie an Acryl- und Methacrylsäureestern veröffentlicht^{12), 13)}. Zur Charakterisierung der Monomeren und besonders auch zu einem Versuch der Strukturuntersuchung der Polymeren, wurde im Verlauf dieser Arbeit außerdem die Massenspektroskopie herangezogen. Diese in der organischen Chemie in den letzten Jahren äußerst fruchtbare Untersuchungsmethode ist im Bereich der makromolekularen Chemie aus einer Reihe von Schwierigkeiten heraus bisher nur vereinzelt angewandt worden.

Ein weiteres Problem, das zur Untersuchung gerade dieser Mono- und Poly-S-vinylverbindungen führte, war die Frage nach dem Einfluß von synthetischen schwefelhaltigen Makromolekülen auf röntgenbestrahlte biologische Systeme. Diese Aufgabe hängt mit der bereits erwähnten Möglichkeit zusammen, die Strahlenresistenz lebender Zellen medikamentös zu erhöhen¹⁴⁾.

Damit ergaben sich für die vorliegende Arbeit die folgenden Aufgaben:

1.1. Problemstellung

- 1) Synthese und Charakterisierung von S-Vinylderivaten des Formaldehyds.
- 2) IR-, UV-, NMR- und massenspektroskopische Untersuchung der neuen Verbindungen.
- 3) Untersuchung des Reaktionsverhaltens der neuen Monomeren und Polymeren.
- 4) Messung der Polymerisationsgeschwindigkeiten der S-Vinylverbindungen in Abhängigkeit von den Substituenten.
- 5) Bestimmung der Strahlenschutzfähigkeit von Poly-S-vinylmercaptalen.

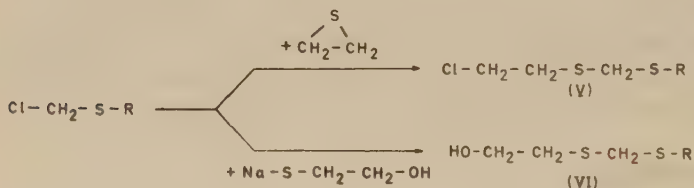
2. ALLGEMEINER TEIL

2.1. Darstellung der Monomeren

2.1.1. Darstellung der Formaldehyd-S-β-hydroxyäthylmercaptale

Als Ausgangsverbindungen zur Synthese der Formaldehyd-S-vinylmercaptale boten sich die entsprechenden S-β-Chloräthylmercaptale (V) und die S-β-Hydroxyäthylmercaptale (VI) an. Die S-β-Hydroxyäthylmercaptale (VI) wurden im Verlauf dieser Arbeit wegen ihrer günstigeren Handhabung bevorzugt verwendet.

Die Mercaptale (V) und (VI) sind analog einer Vorschrift von HWA ¹⁵⁾ sowie BÖHME ¹⁶⁾ und Mitarbeitern zur Synthese gemischter Mercaptale durch Umsetzung von Äthylensulfid bzw. β-Hydroxyäthylmercaptiden mit α-Chlormethylthioäthern leicht zugänglich.



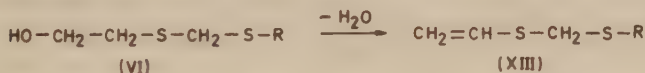
Die neu dargestellten S-β-Hydroxyäthylmercaptale sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die S-β-Hydroxyäthyl-S-benzylverbindung (XII/1) war schwer rein darzustellen und wurde deshalb ungereinigt weiterverarbeitet. Es handelt sich in allen Fällen um farblose, leicht viskose Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch.

Tabelle 1: Ausbeuten, Siedepunkte und Brechungsindices der Formaldehyd-S-hydroxyäthylmercaptale (HO-CH₂-CH₂-S-CH₂-S-R)

Nr.	R	Ausbeute (% d.Th.)	Sdp [°C / Torr]	n_D^{20}
VII	CH ₃	78	103/4	1.5525
VIII	C ₂ H ₅	61	88/1	1.5406
IX	n-C ₃ H ₇	78	98/1	1.5329
X	iso-C ₃ H ₇	81	92/1	1.5292
XI	t-C ₄ H ₉	11	117/3	1.5238
XII	C ₆ H ₅	56	117/0.1	1.6191

2.1.2. Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Durch Wasserabspaltung in einer Alkalischmelze bei 180° - 200° C wurden aus den S-S-Hydroxyäthylmercaptalen (VI) die S-Vinylmercaptale (XIII) des Formaldehyds dargestellt.



Die neu dargestellten Formaldehyd-S-vinylmercaptale sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Es sind in allen Fällen farblose, leicht viskose Flüssigkeiten von relativ angenehmem Geruch, die bereits ohne Zugabe eines Initiators beim Stehen bei Raumtemperatur polymerisieren. Dementsprechend wurden die Monomeren bis zu ihrer Polymerisation unter Stickstoff bei Temperaturen unter 0° C aufbewahrt.

Tabelle 2: Ausbeuten, Siedepunkte, Brechungsindices und Viskositäten von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen (XIII)

Nr.	R	Ausbeute (% d.Th.)	Sdp. [°C / Torr]	n_D^{20}	η [cpse]
XIVa ⁺⁾	CH ₃	72	48/7	1.5565	1.156
XVa	C ₂ H ₅	70	60/7	1.5433	1.263
XVIa	n-C ₃ H ₇	59	80/7	1.5326	—
XVIIa	iso-C ₃ H ₇	80	67/7	1.5297	1.379
XVIIIa	t-C ₄ H ₉	43	64/3	1.5246	—
XXIa	CH ₂ -C ₆ H ₅	60	77/0.01	1.6022	—
XIXa	C ₆ H ₅	69	110/2	1.6226	3.623
XXa	CH ₂ =CH	63	94/30	1.5702	1.384

+) In der Bezifferung kennzeichnet a die Monomeren, während die entsprechenden Polymeren mit b gekennzeichnet sind.

Formaldehyd-S,S'-divinylmercaptal (XXa) wurde durch Wasserabspaltung aus der entsprechenden Dihydroxyverbindung ¹⁷⁾ erhalten, die ihrerseits aus Methylenchlorid und Natrium-β-hydroxyäthylmercaptid (2 Mol) leicht zugänglich ist.

2.2. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren

Die dargestellten Monomeren wurden IR-, UV-, NMR- und massenspektroskopisch untersucht. Hierbei interessierte im Zusammenhang mit der Frage nach einer möglichen Korrelation zwischen einfach erfaßbaren Strukturdaten und dem Polymerisationsverhalten der dargestellten Verbindungen besonders ein möglicher Einfluß auch der relativ entfernt stehenden Substituenten (R) auf die spektralen Eigenschaften der Vinylgruppe.

2.2.1. Diskussion der Massenspektren +)

Die Struktur der dargestellten Monomeren konnte durch ihre im Massenspektrum auftretenden Bruchstücke bestätigt werden. Die Untersuchung der Zerfallsreaktionen der S-Vinylmercaptale war für die in Abschnitt 2.3.4. folgende Diskussion der Struktur der Poly-S-vinylmercaptale mit Hilfe der Massenspektroskopie wichtig, da sie als deren Modellverbindungen aufgefaßt werden können. In der Literatur liegen Berichte über massenspektroskopische Untersuchungen von Mercaptalen noch nicht vor.

Als Beispiele für die Massenspektren der Monomeren werden in Abbildung 1 das Spektrum des Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptals (XVIIa) und das Spektrum des Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptals (XIXa) wiedergegeben.

+)
Herrn Prof. Dr. MUSSO und Herrn Dr. U.J. ZAHORSZKY danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren im Chemischen Institut der Universität Marburg.

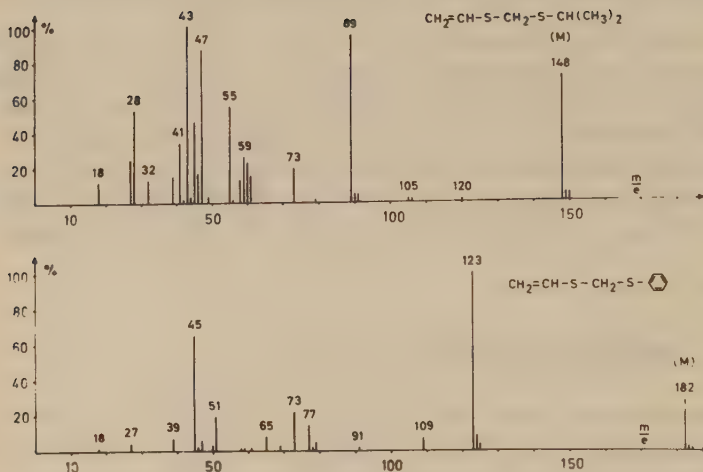
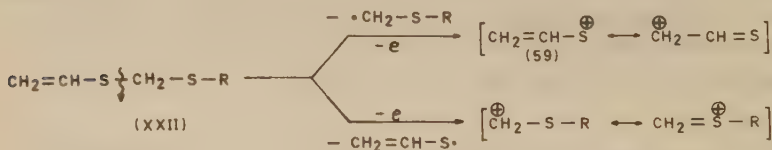
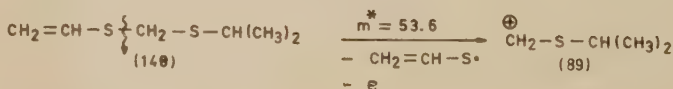


Abbildung 1: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptall (XVIIa) und Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptall (XIXa)

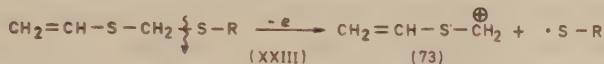
Ganz allgemein zeigt sich, daß die Zerfallsreaktionen der S-Vinylmercaptale in erster Linie mit einer Spaltung der S-Methylenbindungen beginnt. Die Reaktion verläuft dabei nach dem folgenden Zerfallschema.



Dieser Zerfall ist am Beispiel des Isopropylmonomeren durch ein metastabiles Ion belegt, und er beruht auf dem bei der Spaltung entstehenden resonanzstabilisierten Carbonium-Sulfonium-Kation (89).



Die Spaltung der zweiten S-Methylenbindung tritt zwar in allen Fällen auf, verläuft jedoch nur in untergeordnetem Maße.



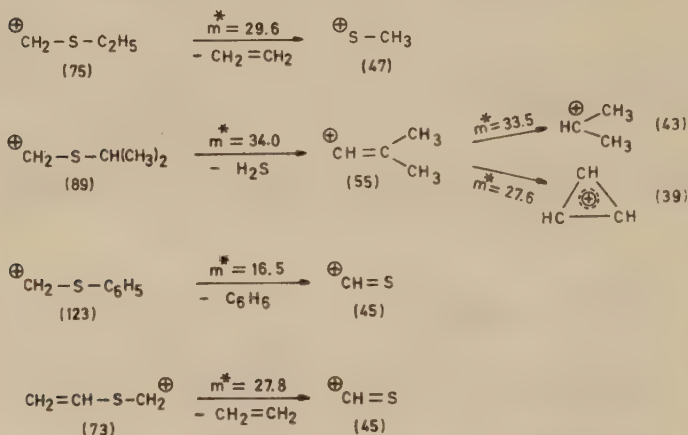
Die charakteristischen Bruchstücke der untersuchten Monomeren und ihre Intensitäten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Charakteristische Spaltstücke von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$) und deren Intensitäten im Massenspektrometer.

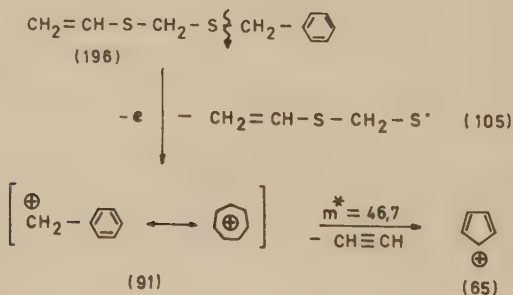
R \ Bruchstück	CH ₃		C ₂ H ₅		CH(CH ₃) ₂		C ₆ H ₅		CH ₂ -C ₆ H ₅	
	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%	m/e	%
CH ₂ =CH ⁺	27	15	27	21	27	25	27	4	27	2
[CH ₂ =CH ₂] ⁺	28	39	28	100	28	53	28	—	28	—
S ⁺	32	12	32	20	32	13	32	—	32	—
	39	—	39	—	39	15*	39	8	39	6
	41	—	41	16*	41	34	41	—	41	—
⁺ CH=S	45	38*	45	23	45	46	45	65*	45	11
⁺ S-CH ₃	47	11	47	39*	47	87	47	6	47	—
R ⁺	—	—	29	19	43	100*	77	15	91	100*
	51	—	51	—	51	—	51	9	51	2
⁺ CH=C(CH ₃) ₂	55	—	55	—	55	55*	55	—	55	—
CH ₂ =CH-S ⁺	59	11	59	15	59	25	59	2	59	3
⁺ CH ₂ -S-R	61	100	75	80*	89	94*	123	100*	137	14*
	65	—	65	—	65	—	65	8*	65	10*
CH ₂ =CH-S-CH ₂ ⁺	73	10*	73	10	73	20	73	22	73	2
⁺ S- 	109	—	109	—	109	—	109	7*	109	—
M ⁺	120	50	134	40	148	70*	182	28	196	8

+) Die mit Stern gekennzeichneten Bruchstücke sind durch metastabile Ionen gesichert.

Der weitere Zerfallsmechanismus der Thioäther-Kationen ($M = 73, 75, 89, 123$) ist durch metastabile Ionen gesichert.



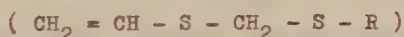
Der Zerfall des S-Vinyl-S'-benzylmercaptals (XXIa) verläuft durch die bevorzugte Bildung des Benzyl- bzw. Tropylium-Kations (91) abweichend von dem bisher diskutierten Zerfallschema. In diesem Fall wird bevorzugt die Benzyl-Schwefelbindung gespalten.



2.2.2. Diskussion der Infrarotspektren

Die neuen Monomeren wurden zu ihrer Charakterisierung und zur Ermittlung eventueller Substituenteneinflüsse auf C=C- und C-S-Schwingungsfrequenzen IR-spektroskopisch untersucht. In der folgenden Tabelle sind die charakteristischen Frequenzen der Formaldehyd-S-vinylmercaptale wiedergegeben.

Tabelle 4: Charakteristische IR-Schwingungsfrequenzen von Formaldehyd-S-vinylmercaptal (Angaben in Wellenzahlen cm^{-1}) ⁺)



Nr.	R	-C=C- str	=C-H band.	-CH ₂ - wag.	-CH ₂ -S-R str.	=CH-S-CH ₂ - str.
XIVa	CH ₃	1590	955/1030	1200	743	883/867
XVa	C ₂ H ₅ ⁺⁺⁾	1590	955/1025	"	736	883/867
XVIa	n-C ₃ H ₇	1587	955/1025	"	732	882/864
XVIIa	i-C ₃ H ₇	—	955/1025	"	735	882/865
XVIIIa	t-C ₄ H ₉	—	955/1025	"	734	878/863
XXIa	CH ₂ -C ₆ H ₅	1590	960/1030	"	—	886/873
XIXa	C ₆ H ₅	1587	955/1025	"	—	883/867
XXa	CH ₂ =CH	1589	955/1025	"	738	883/867

⁺) Die Zuordnung der Banden ist im exp. Teil Abschn. 3.2., Abb. 20 an Hand des Formaldehyd-diäthylmercaptal-Spektrums veranschaulicht.

⁺⁺⁾ Das Spektrum der Verbindung ist im Vergleich mit dem Spektrum seines Polymerisates in Abb. 4 wiedergegeben.

Die Valenzschwingungsabsorptionen von C=C-Doppelbindungen liegen im allgemeinen zwischen 1600 - 1650 cm^{-1} . Sie gelten normalerweise als günstig für die Strukturuntersuchungen, da die Frequenzen und Intensitäten in charakteristischer Weise von den Substituenten der Doppelbindung abhängig sind ¹⁸⁾.

Für die untersuchten Mercaptale liegen die C=C-Valenzschwingungsfrequenzen bei 1590 cm^{-1} ⁺⁾ . Sie zeigen innerhalb der Fehlergrenze keine diskutablen Abhängigkeiten von den Substituenten (R). Das Gleiche gilt für die =C-H Valenzwinkeldeformationsabsorption, die bei zwei verschiedenen Frequenzen im Spektrum auftritt (955 cm^{-1} und 1025 cm^{-1}) und sich innerhalb der gemessenen homologen Reihe nicht wesentlich ändert. Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen an S-Vinylmonothioacetalen ¹⁹⁾ und S-Vinylkohlen säureestern ²⁰⁾ überein, deren C=C-Valenzschwingungsfrequenzen substituentenunabhängig bei ca. 1590 cm^{-1} liegen.

Die in allen untersuchten Monomeren des Formaldehyds sowie in deren Ausgangsverbindungen auftretende starke Bande bei 1200 cm^{-1} ist einer -CH₂-wagging-Frequenz zuzuordnen und wird von anderen Autoren ¹⁰⁾ auch für gesättigte Mercaptale des Formaldehyds angegeben. Diese charakteristische -CH₂-Schwingung kann als Schlüsselbande für Reaktionen an der mittelständigen Methylengruppe dienen und wird dementsprechend in Abschn. 2.3.1.3. bei der Umsetzung der Mercaptale mit Acylperoxiden noch diskutiert werden.

Charakteristisch für die neuen Formaldehyd-S-vinylmercaptale ist außerdem das Auftreten zweier C-S-Absorptionsbanden bei ca. 735 cm^{-1} und ca. 875 cm^{-1} , von denen die erste in Übereinstimmung mit WELTI und WHITTAKER ¹⁰⁾ einer -CH₂-S-R-str.-Frequenz zugeordnet werden kann. Sie zeigt eine gewisse Substituentenabhängigkeit mit einem Gang von der Methyl-Verbindung (743 cm^{-1}) zur t-Butyl-Verbindung (734 cm^{-1}). Diese Differenz wird von WELTI durch Hyperkonjugationseffekte der Methylene-Gruppe erklärt.

Die Bande bei 875 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf eine =CH-S-CH₂-Schwingung zurückzuführen. Ihre gegenüber der -S-CH₂-R-str.-Frequenz um ca. 130 Wellenzahlen verschobene Lage läßt sich

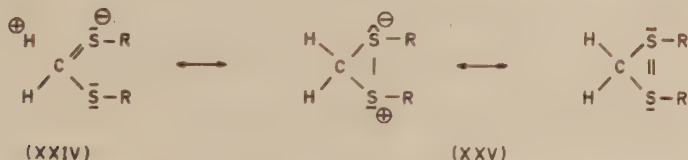
⁺⁾ Herrn Dr. EBEL und Herrn ROSS danke ich für die Aufnahmen der gespreizten Spektren im Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie. Die Spektren wurden mit dem Spektrometer 221 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

eventuell durch den hohen Doppelbindungsanteil der C-S-Bindung in Folge der Schwefel-Vinyl-Konjugation erklären. Die Bande verschwindet erwartungsgemäß bei der Polymerisation der Monomeren.

2.2.3. Diskussion der UV-Spektren

Die UV-Spektren von Vinyl-thioäthern sind besonders von PRICE und OAE ⁶⁾ beschrieben, während FEHNEL und CARMACK ¹⁰⁾ in einer ausführlichen Arbeit über UV-Messungen an Schwefelverbindungen gesättigte Mercaptale des Formaldehyds untersuchten.

Sie konnten zeigen, daß bei gesättigten Mercaptalen des Formaldehyds neben den $\lambda_{\max}$ -Werten des einzelnen Chromophoren (Dialkylsulfid $\lambda_{\max} \sim 210 \text{ m}\mu$) eine weitere Bande bei größeren Wellenlängen ($\lambda_{\max} \sim 235 \text{ m}\mu$) auftritt. Die verschiedenen Substituenten (R) der Mercaptale beeinflussen die Intensität dieser Bande. Dieses Ergebnis läßt sich nur durch eine Wechselwirkung zwischen den beiden als chromophore Gruppen anzusprechenden Schwefelatomen in den Mercaptalen deuten, da hierdurch Substituenteneinflüsse möglich werden. Eine eventuelle Erklärung für diese Wechselwirkung sehen die Autoren in der Einbeziehung der σ -Elektronen der mittelständigen Methylengruppe durch Hyperkonjugation (XXIV), und in der direkten Wechselwirkung der Elektronenfelder der beiden Schwefelatome durch die theoretische Bildung dreigliedriger Ringstrukturen (XXV).



Mit diesen Untersuchungen sollen die UV-Meßergebnisse für die Formaldehyd-S-vinylmercaptale verglichen werden, die in Abb. 2 und Tab. 5 wiedergegeben sind.

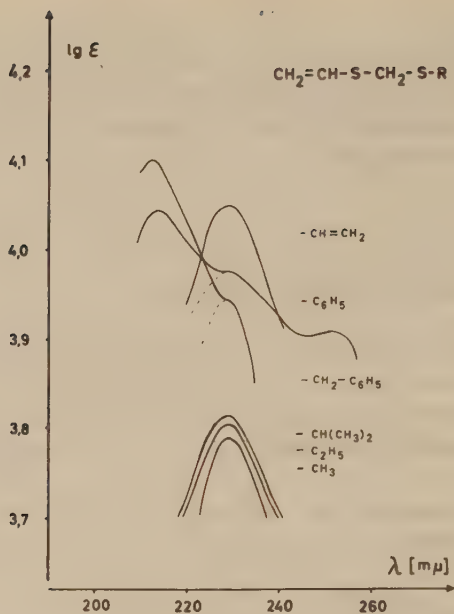


Abbildung 2: UV-Spektren von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen in 96 %igem Äthanol

Tabelle 5: $\lambda_{\max}$ -Werte (in $m\mu$) und $\log \epsilon$ -Werte von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen.



Nr.	R	$\lambda_{\max}$ [$m\mu$]	$\log \epsilon$
XIVa	CH_3	229	3.79
XVa	C_2H_5	229	3.80
XVIIa	$i\text{C}_3\text{H}_7$	229	3.81
XXIa	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	230	3.94
XIXa	C_6H_5	229	3.97
XXa	$\text{CH}_2=\text{CH}$	228	4.04

Charakteristisch für alle Monomeren sind Absorptionsmaxima, die konstant bei λ_{max} -Werten von 229 m μ liegen. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Absorptionsintensitäten, die von der Methyl- zur Vinylgruppe von 3,79 m μ bis 4,04 m μ ansteigen. Diese Verschiebung der Intensitäten mit steigender Alkylsubstitution und der Unterschied zwischen Alkyl- und Arylsubstituenten ist aus Tab. 5 ersichtlich. Die Unterschiede lassen sich entweder auf Grund induktiver Beeinflussung der Elektronenverteilung im gestreckten Molekül, oder durch die im letzten Formelbild wiedergegebenen Grenzstrukturen (XXIV u. XXV) erklären. Die Differenzen entsprechen den von FEHNEL und CARMACK für gesättigte Mercaptale gefundenen Werten.

2.2.4. Diskussion der NMR-Spektren

Die Möglichkeit, mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz relative Elektronendichten zu bestimmen, hat beim Studium mesomerer und induktiver Substituenteneffekte in den letzten Jahren eine erhebliche Bedeutung erlangt ^{21) 22)}.

Im vorliegenden Fall wurden die NMR-Spektren zur Beurteilung möglicher Substituenteneinflüsse auf die Methylen- sowie auf die Vinylprotonen der Monomeren verwendet. Die Messungen wurden unter Standardbedingungen im Spektrometer A 60 von Varian Associates in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetramethylsilan als innerer Standard durchgeführt. ^{+))}

Betrachtet man in Tab. 6, oberer Teil, neben dem τ_{CH_2} -Wert des Formaldehyd-S-vinyl-isopropylmercaptals (6.21 ppm²) die Werte des entsprechenden Monothioacetals (5.23 ppm¹⁹⁾ und Acetals (4.90 ppm²³⁾, so zeigen sich die chemischen Verschiebungen der X-CH₂-X-Methylengruppen erwartungsgemäß als relativ stark substituentenabhängig. Die Unterschiede der τ_{CH_2} -Werte für diese identisch substituierten Acetale, Monothioacetale und Mercaptale entsprechen der durch induktive Effekte bedingten Abschirmung der Methylenprotonen in diesen Verbindungen.

+) Herrn Prof. Dr. K. DIMROTH und Herrn Dr. F. BÄR möchte ich für die Aufnahmen der NMR-Spektren im Institut für organische Chemie der Universität Marburg danken.

Tabelle 6: Chemische Verschiebung der X-CH₂-X-Protonen von Acetalen, Monothioacetalen und ² Mercaptalen

Verbindung	τ_{CH_2} -Werte [ppm]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	4.90
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	5.23
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	6.21
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	5.73
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$	6.00
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}_2$	6.07
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	6.24
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	6.42

Dies gilt ebenfalls für die τ_{CH_2} -Werte der phenyl-, vinyl- und methylsubstituierten Formaldehydmercaptale, die beim Übergang von der Diphenylverbindung zur Dimethylverbindung von 5.73 ppm auf 6.42 ppm ansteigen.

Variiert man dagegen bei den S-Vinylmercaptalen lediglich die Alkylgruppen (s.Tab. 7), so zeigen sich die Unterschiede der τ_{CH_2} -Werte zwar noch klar beim Vergleich der aromatischen mit den aliphatischen Substituenten, bei den aliphatischen Substituenten sind sie nur noch sehr gering und entsprechen außerdem nicht mehr der Reihenfolge, die man theoretisch auf Grund der induktiven Einflüsse der Alkylsubstituenten erwarten sollte. Zusätzliche Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben, daß diese Effekte nicht auf zwischenmolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind.

Tabelle 7: Chemische Verschiebungen der S-CH₂-S-Protonen von Vinyl-, β -Hydroxyäthyl- und gesättigten Formaldehydmercaptalen

R	τ CH ₂ [ppm]		
	CH ₂ =CH-S-CH ₂ -S-R	HO-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -S-R	R-S-CH ₂ -S-R
-C ₆ H ₅	6.00	6.01	5.73
-CH ₃	6.24	6.30	6.42
-C ₂ H ₅	6.23	6.28	6.35
n-C ₃ H ₇	6.23	6.28	—
i-C ₃ H ₇	6.21	6.27	6.33
t-C ₄ H ₉	6.20	6.25	—

Eine theoretisch mögliche Erklärung dieses Effektes durch Hyperkonjugation des Schwefels mit den verschiedenen Alkylgruppen ist nicht statthaft, da die gleiche Reihenfolge auch für analog substituierte Acetale des Formaldehyds ²³⁾ gefunden wurde. Auf Grund dieser Ergebnisse ist bereits zu erwarten, daß der erfaßbare Substituenteneinfluß auf die Elektronenverteilung der Vinylgruppe innerhalb der neuen Monomerkategorie relativ gering sein wird.

Die Kernresonanzspektroskopie von C=C-Doppelbindungssystemen ist ein interessantes und vielfach untersuchtes Gebiet ²⁴⁾, aus dem besonders auf die Arbeiten von BRÜGEL ²⁵⁾ und SCHAEFER ²⁶⁾ über Vinylverbindungen hingewiesen werden soll. Die Vinylgruppe stellt ein kopplungsfähiges System von drei chemisch nicht äquivalenten Protonen dar, deren Banden im allgemeinen zwischen $\tau = 3.5$ ppm und $\tau = 5.5$ ppm liegen.

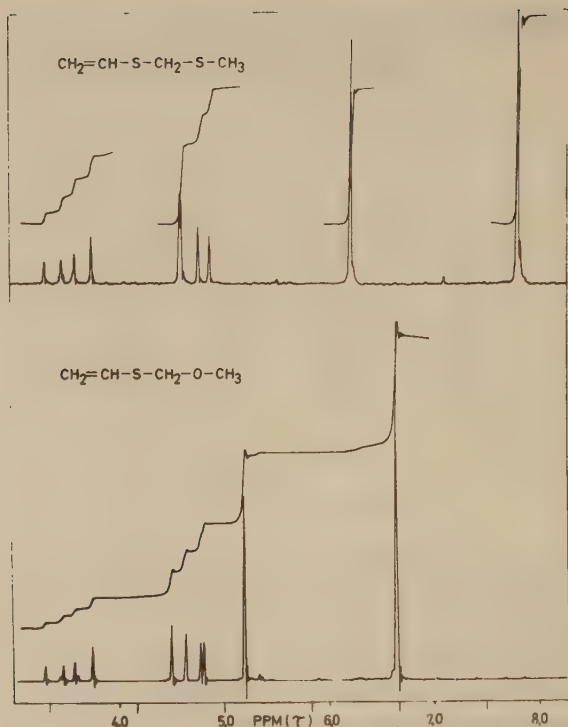


Abbildung 3: Vergleich der Kernresonanzspektren von Formaldehyd-S-vinyl-S'-methylmercaptal und Formaldehyd-S-vinyl-O-methylmonothioacetal 19)

Eine Analyse der meist zum ABC-Typ gehörenden, linienreichen Spektren wird bei vielen substituierten Äthylenen durch Überlappung erschwert 26).

Die vorliegenden Spektren der neuen Formaldehyd-S-vinyl-derivate nähern sich dem ABX-Typ, bei dem sich die chemische Verschiebung eines Protons (H_C) wesentlich von der der beiden anderen unterscheidet. So erscheint das Signal des α -Protons (H_C) als nur schwach substituentenabhängiges, in allen Fällen symmetrisches Quartett bei 3.5 - 3.6 τ (Abb. 3). Die Form der Multipletts der geminalen Protonen (H_A und H_B) hängt von den geringen Unterschieden ihrer chemischen Verschiebungen ab. So

treten z.B. die β -ständigen Protonen der Vinylgruppe in Vinyläthern noch als 8-Linien-Signal auf, die der S-Vinylgruppe der Mercaptale dagegen nur als 3-4-Linien-Signal bei ca. 4.7τ . Dementsprechend läßt sich von den drei möglichen Kopplungskonstanten (J_{AB} , J_{AC} und J_{BC}) für die S-Vinylmonomeren die Kopplungskonstante der beiden geminalen Protonen (J_{AB}) nicht mehr ablesen.

Durch die Lagekonstanz der Signale für die α -Protonen einerseits und die Substituentenabhängigkeit der geminalen Protonen andererseits hat sich die Differenz der chemischen Verschiebungen $\tau_B - \tau_C$ ganz allgemein als charakteristisch für einzelne Monomergruppen erwiesen. Sie soll daher im Folgenden zusammen mit der Summe der Kopplungskonstanten ($\Sigma J = J_{\text{gem.}} + J_{\text{cis}} + J_{\text{trans}}$) und dem BRÜGELschen α -Wert ^{+) zur Beurteilung des Substituenteneffektes bei den dargestellten Formaldehyd-S-vinylmercaptalen herangezogen werden. Diese Werte sind für die S-Vinylmercaptale in Tabelle 8 zusammengefaßt.}

Tabelle 8: Kernresonanzmagnetische Charakterisierung von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen. (60 MHz-Spektrum, in Tetrachlorkohlenstoff und Tetramethylsilan als innerer Standard)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$	τ_{CH_2}	τ_{HA}	τ_{HB}	τ_{HC}	$\tau_{\text{HB}} - \tau_{\text{HC}}$	ΣJ	$\alpha = \frac{J_{\text{BC}}}{\nu_B - \nu_C}$
		(ppm)			(ppm)	(cps)	
-CH ₃	6.24	4.75	4.80	3.59	1.21	26.6	0.233
-C ₂ H ₅	6.23	4.78	4.83	3.60	1.23	26.7	0.233
-n-C ₃ H ₇	6.23	4.77	4.83	3.60	1.23	26.5	0.232
-i-C ₃ H ₇	6.21	4.78	4.84	3.59	1.25	26.7	0.233
-t-C ₄ H ₉	6.20	4.78	4.85	3.60	1.25	26.6	0.232
-CH ₂ -C ₆ H ₅	6.29	4.82	4.87	3.68	1.19	27.2	0.245
-CH=CH ₂	6.07	4.72	4.81	3.60	1.21	26.5	0.230
-C ₆ H ₅	6.00	4.81	4.85	3.67	1.18	26.7	0.241

^{+) $\alpha = \frac{J_{\text{BC}}}{\nu_B - \nu_C}$;} dieser Wert wurde von W. BRÜGEL zur Charakterisierung von Vinylsystemen empirisch ermittelt. Es werden hierbei negativierte Doppelbindungen durch niedrige, positivierte Doppelbindungen

durch hohe α -Werte charakterisiert.

Als Beispiel seien angeführt:

(40 MHz Spektrum)

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 = 0,153$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 = 0,49$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 = 1,83$$

Die chemischen Verschiebungen der drei Vinylprotonen sind für die S-Vinylmercaptale relativ lagekonstant. Dementsprechend unterscheiden sich auch die $\tau_B - \tau_C$ - sowie die α - Werte für alle Monomeren innerhalb der Fehlergrenze nicht. Das trifft ebenfalls für die Summe der Kopplungskonstanten zu, die nach Aussage von SCHÄFER ²⁶⁾ und CASTELLANO ²⁷⁾ prinzipiell nur von der Elektronegativität des Atoms in α -Stellung zur Vinylgruppe abhängen soll. Innerhalb der S-Vinylmercaptale sind unter den vorliegenden Bedingungen also keine diskutablen Einflüsse der Substituenten auf die Vinylgruppe erfaßbar. Diese Ergebnisse stimmen mit entsprechenden Untersuchungen an S-Vinyl-monothioacetalen ¹⁹⁾ und O-Vinylacetalen ²³⁾ überein. Ein Vergleich dieser Monomergruppen untereinander zeigt jedoch, daß für stärkere Differenzen der induktiven Einflüsse die Unterschiede im NMR-Spektrum erfaßbar werden. Dies läßt sich am Beispiel der Abb. 3 demonstrieren. Für das dort wiedergegebene S-Vinyl-S'-methylmercaptal beträgt die $\tau_B - \tau_C$ -Differenz 1,21 ppm gegenüber 1,10 ppm für die zum Vergleich mit aufgeführte S-Vinyl-O -methylverbindung ¹⁹⁾. Der größere -J-Effekt der O-CH₃-Gruppe gegenüber der S-CH₃-Gruppe beeinflusst also über die Methylen-Gruppe die konjugative Wechselwirkung zwischen dem Schwefel und der Vinylgruppe.

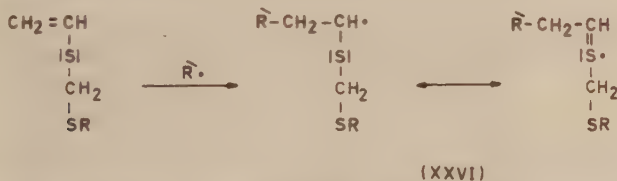
2.3. Reaktionen der Monomeren und Polymeren

2.3.1. Radikalische Polymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

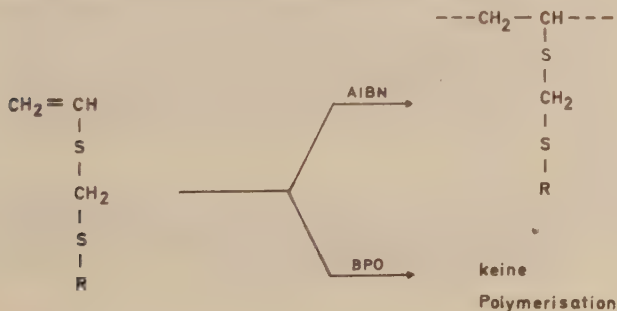
Die Reaktionsfähigkeit von Vinylverbindungen bei radikalisch gestarteten Polymerisationsreaktionen hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab:

1. der Polarität der Doppelbindung,
2. der Stabilität der entstandenen Radikale und,
3. wenn auch nur in geringem Maße, von der sterischen Hinderung im Übergangszustand.

Auf Grund der im Vergleich zu O-Vinylderivaten geringeren Polarität der Doppelbindung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale und besonders durch die Möglichkeit der Oktetterweiterung des Schwefels ²⁸⁾, war für diese Monomeren bei radikalischer Initiierung ($R^\cdot$) eine gute Radikalstabilisierung am α -Kohlenstoffatom (XXVI) und damit eine relativ hohe Polymerisationstendenz zu erwarten.



Zur Initiierung der Polymerisation wurden Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Dibenzoylperoxid (BPO) verwendet. Da sich diese beiden Initiatoren in ihrem Verhalten besonders gegenüber S-Vinylmercaptalen grundsätzlich unterscheiden, sollen diese Versuche getrennt besprochen werden.



2.3.1.1. Azoisobuttersäurenitril (AJBN) als Initiator

Die Monomeren wurden mit 0,35 Mol % AJBN bei 60° C in Substanz und unter Ausschluß von Sauerstoff polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Ausfällen der Proben aus Methanol abgebrochen und die Polymeren durch Umfällen aus Benzol/Methanol gereinigt. Die erhaltenen zähviskosen, farblosen bis hellgelben Polymeren sind in Benzol, Chloroform und Tetrahydrofuran löslich.

Die Polymerisation der Monomeren läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen.

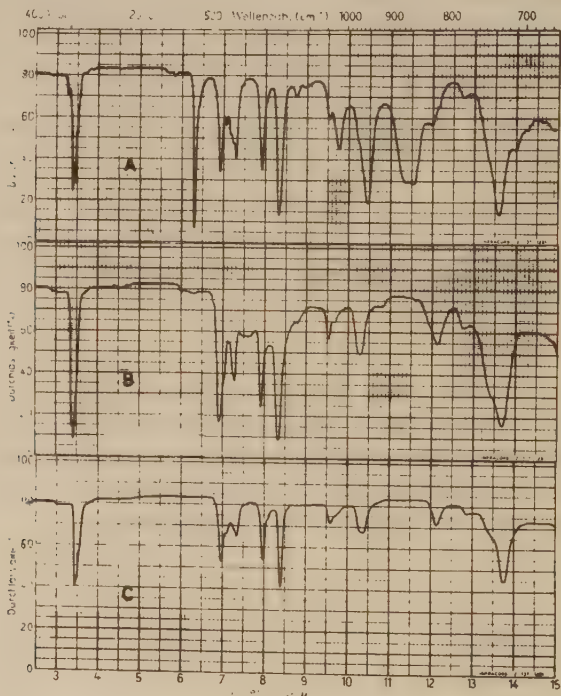


Abbildung 4: Vergleich der IR-Spektren von Formaldehyd-S-vinyl-S'-äthylmercaptal (A), Poly-S-vinyl-S'-äthyl-formaldehydmercaptal (B) und Formaldehyd-diäthylmercaptal (C).

Wie aus der Abbildung 4 hervorgeht, verschwindet die Valenzschwingungsabsorption der C=C-Doppelbindung bei 1590 cm^{-1} im Spektrum der Polymeren. Dasselbe trifft auch für die =C-H-Valenzwinkeldeformationsabsorptionen der Monomeren bei 955 cm^{-1} und 1025 cm^{-1} und die =CH-S-CH₂-str.-Frequenz bei 875 cm^{-1} zu (vergl. auch Tab. 4). Das Spektrum des Polymeren ist mit dem Spektrum seiner gesättigten Modellverbindung, des Formaldehyd-diäthylmercaptals, erwartungsgemäß nahezu identisch.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit zwischen den monomeren Vinylmercaptalen und ihren entsprechenden Polymeren wird mit Hilfe der Massenspektroskopie in Abschnitt 2.3.4.2. diskutiert werden.

Zur weiteren Charakterisierung der neuen Polymeren wurden die Viskositäten und Molekulargewichte einzelner Proben bestimmt. Die Polymerisationsbedingungen und Eigenschaften der verschiedenen Polymeren sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Vergleichsweise werden S-Vinyl-Kohlensäurederivate und S-Vinyl-monothioacetal mit aufgeführt. (LI, LII u. L)

Tabelle 9: Polymerisationsbedingungen und Eigenschaften von Poly-S-vinylverbindungen (0,35 Mol % AJBN, 60° C)



Nr.	R	Polym. Dauer (Std.)	Ausbeute (% d.Th.)	$[\eta]^*)$ (100ml/g)	$\bar{M}_{\text{osm}}$
XIVb	-CH ₂ -S-CH ₃	32	60	—	—
XV b	-CH ₂ -S-C ₂ H ₅	60	50	0,080	15 000
XVIb	-CH ₂ -S-n-C ₃ H ₇	5	11	—	—
XVIIb	-CH ₂ -S-i-C ₃ H ₇	40	8	0,075	—
XXIb	-CH ₂ -S-CH ₂ -C ₆ H ₅	120	0,8	0,053	—
XIX b	-CH ₂ -S-C ₆ H ₅	40	70	0,098	23 000
L	-CH ₂ -O-C ₂ H ₅	3	7	0,260	—
LI	-CO-S-i-C ₃ H ₇	10	80	1,020	153 000
LII	-CO-N(CH ₃) ₂	12	85	1,430	208 000
	*) in Benzol				

Die Umsätze in Tab. 9 zeigen die relativ große Polymerisationstendenz der S-Vinylverbindungen. Von entsprechenden O-Vinylacetalen ²³⁾ kann unter diesen Bedingungen lediglich die Phenylverbindung polymerisiert werden. Vergleicht man die Umsätze der einzelnen Monomeren, so sieht man, daß sich nicht nur die drei Monomergruppen (Vinylmercaptale, Vinylmonothioacetale und Vinylkohlen säurederivate) unterscheiden, sondern daß auch innerhalb der Gruppen selbst stark substituentenbedingte Differenzen bestehen: z.B. 8 % Umsatz für das S-Vinyl-S'-isopropylmercaptal gegenüber 70 % für das S-Vinyl-S'-phenylmercaptal innerhalb derselben Zeit. Dieser relativ große Einfluß der Substituenten auf das Reaktionsverhalten der Monomeren, der spektroskopisch nur in geringem Maße feststellbar war, wird in Abschn. 2.4.3. mit Hilfe von kinetischen Messungen noch diskutiert werden.

2.3.1.2. Einfluß der Methylengruppe (S-CH₂-S) auf das Polymerisationsverhalten

In Tab. 9 sind auffallend auch die niedrigen Grenzviskositäten bzw. osmotisch ermittelten Molekulargewichte der S-Vinylderivate des Formaldehyds gegenüber den S-Vinylderivaten der Kohlen säure. Um zu untersuchen, ob es sich hierbei um eine durch Übertragungsreaktionen beschränkte Größe der Molekulargewichte handelt, wurde je ein Vertreter dieser Monomerklasse mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen polymerisiert (Tab. 10).

Tabelle 10: Polymerisation von S-Vinylverbindungen mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen (60° C)



R	AIBN (Mol %)	Polym. Dauer (Std.)	Ausbeute (% d. Th.)	[η] (100ml/g)	$\bar{M}_{\text{osm.}}$
CO-N(CH ₃) ₂	—	110	18	2.92	730 000
"	0.35	12	85	1.43	208 000
"	1.5	1	53	0.36	32 000
CH ₂ -S-C ₆ H ₅	—	500	11	0.115	29 000
"	0.4	40	70	0.098	23 000
"	1.4	2	13	0.072	—

Im Falle des S-Vinyl-N-dimethyl-monothiocarbamats nehmen die Viskositäten und die Molekulargewichte der Polymeren mit steigender Initiatorkonzentration stark ab. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer radikalisch initiierten Polymerisation.

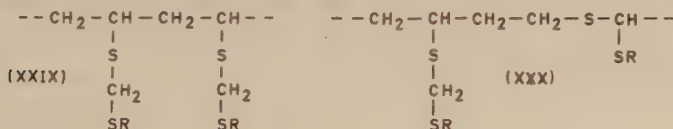
Im Gegensatz dazu sind die Molekulargewichte des Poly-S-vinyl-S'-phenylmercaptals von den Initiatorkonzentrationen weitgehend unabhängig. Das kann durch eine Kettenübertragungsreaktion an der S-CH₂-S-Gruppe erklärt werden.



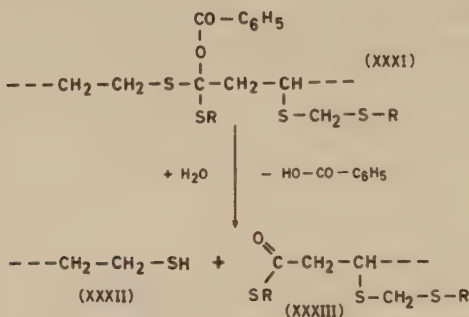
Die Polymerkette (XXVII) wird bei dieser Reaktion abgebrochen, was die relativ kleinen Polymerisationsgrade verständlich macht. Die Reaktionskette läuft dann über das neu entstandene Radikal (XXVIII) weiter.

Zur Bestätigung wurden die Übertragungskonstanten ($K_{\text{ü}}$)²⁹⁾ von Formaldehyd-S,S'-diäthylmercaptal und von Formaldehyd-S-äthyl-S'-phenylmercaptal mit Styrol bei 70° C zu $K_{\text{ü}} = 17,6 \cdot 10^{-4}$ bzw. $28,1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Die Reaktionsfähigkeit der Mercaptalgruppen gegenüber Radikalen entspricht also etwa der des Di- und Triphenylmethans³⁰⁾.

Auf Grund dieser Übertragungsreaktion ist es wahrscheinlich, daß es sich bei den radikalisch polymerisierten Verbindungen nicht um Vinylpolymerisate mit einheitlichen C-C-Ketten (XXIX) handelt, sondern daß durch die Kettenübertragungsreaktion z.B. Struktureinheiten (XXX) in das Polymere mit eingebaut werden.



Anzeichen, daß in den radikalischen Polymerisaten Heteroatome in die Hauptkette (XXX) eingebaut werden können, ergeben sich bei Hydrolyseversuchen der noch zu beschreibenden und durch Umsetzung dieser Polymerisate mit Benzoylperoxid erhaltenen Acyloxipolymercaptale (XXXI) (s. Abschn. 2.3.1.4), bei denen die Hydrolyse teilweise unter Kettenabbau (XXXII und XXXIII) verläuft.

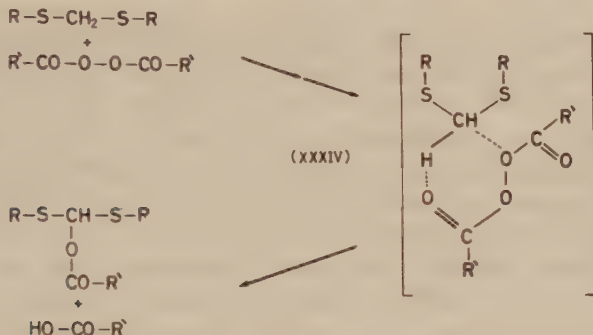


Der Aufbau der radikalisch polymerisierten S-Vinyl-mercaptale wird außerdem auch mit Hilfe von massenspektroskopischen Strukturuntersuchungen der Verbindungen in Abschnitt 2.3.4. diskutiert werden.

2.3.1.3. Dibenzoylperoxid (BPO) als Initiator

Im Gegensatz zu den mit AJBN initiierten Polymerisationen waren die Formaldehyd-S-vinylmercaptale mit BPO als Initiator nicht polymerisierbar. So konnte z.B. bei der Reaktion von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptal mit 0,5 % BPO bei 65° C auch nach 5 Tagen mit Methanol noch kein Polymerisat ausgefällt werden. Auch Styrol war nach Zusatz von gesättigten Formaldehyd-mercaptalen mit Dibenzoylperoxid nicht mehr polymerisierbar.

Formaldehyd-mercaptale scheinen spezifische Inhibitoren für Diacylperoxide zu sein, die in diesem Fall nicht als Kettenstarter wirken, sondern weitgehend durch einen induzierten Zerfall mit der $-S-CH_2-S-$ -Gruppe verbraucht werden (XXXIV).



Diese Umsetzung soll im folgenden Abschnitt an Hand von Modellreaktionen mit gesättigten Mercaptalen und den entsprechenden Polymeren untersucht werden.

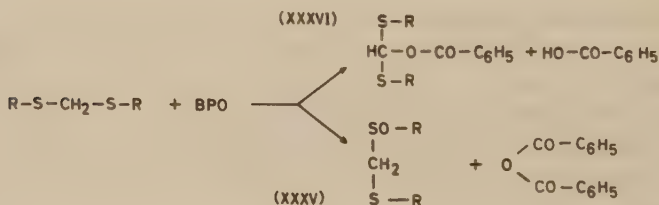
2.3.1.4. Modellreaktionen von Acylperoxiden mit niedermolekularen und makromolekularen Formaldehydmercaptalen

Die Umsetzung von Peroxiden mit gesättigten Formaldehydmercaptalen ähnelt den Untersuchungen von BURNETT, BEVINGTON³¹⁾ und HORNER³²⁾ über den induzierten Zerfall von Acylperoxiden in Äthern und besonders in Thioäthern. HORNER weist nach, daß die Reaktion der Sulfide unter Bildung von Acyloxithioäthern und unter Oxidation, in ca. 30 %iger Ausbeute, zu Sulfoxiden verläuft.

Die Umsetzung von Mercaptalen mit Acylperoxiden soll im Folgenden hauptsächlich an Hand der Reaktion mit BPO diskutiert werden. Die Versuche wurden außerdem mit Diacetylperoxid (APO) durchgeführt, wobei in beiden Fällen als Mercaptalkom-

ponente das Diäthyl- und Diisopropylmercaptan, sowie das Poly-S-vinyl-S'-phenylmercaptan und Poly-S-vinyl-S'-äthylmercaptan des Formaldehyds verwendet wurden. Die Ergebnisse aller Versuche sind im exp. Teil tabellarisch zusammengefaßt (Tab. 17 - 19).

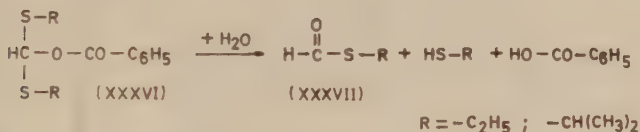
Die exotherme Umsetzung von BPO mit Formaldehyd-diäthylmercaptan wurde unter Kühlung in absolutem Chloroform bei 20°-30° C durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Hierbei läßt sich an Hand der CO-Schwingungsfrequenzen die Entstehung von Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid in dem Maße erkennen, wie der Gehalt an BPO abnimmt. Die Bildung von Benzoesäureanhydrid bei dieser Umsetzung läßt sich durch die partielle Oxidationsreaktion der Mercaptale zu Sulfoxiden (XXXV) erklären (SO-Valenzschwingungsfrequenzen bei 1045 cm⁻¹). Ob es sich dabei um Mono- oder Disulfoxidverbindungen handelt, kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse noch nicht entschieden werden, da bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in erster Linie auf den Nachweis und die Isolierung der Acyloxi-mercaptale (XXXVI) Wert gelegt wurde. Die beiden prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten bei der Umsetzung von Mercaptalen und Acylperoxiden, nämlich die Bildung von Acyloxi-mercaptalen (XXXVI) und die Oxidation zu Sulfoxiden (XXXV) soll im folgenden Formelbild schematisch dargestellt werden.



Versuche zum Nachweis von Acyloxi-mercaptalen

Die bei der Umsetzung von gesättigten Mercaptalen mit BPO entstehende Benzoesäure konnte durch Auskristallisieren aus dem Reaktionsgemisch in Ausbeuten bis zu 60 %, isoliert werden. Versucht man sie durch Ausschütteln mit Bicarbonat aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen, so erhält man höhere Ausbeuten an Benzoesäure, als für eine quantitative Acyloxi-Reaktion zu erwarten war (bis zu 110 %).

Da Benzoesäureanhydrid unter diesen milden Bedingungen nicht hydrolysiert, ist es wahrscheinlich, daß die hohe Benzoesäureausbeute durch partielle Hydrolyse des Formaldehyd-benzoyloximercaptals (XXXVI) zu erklären ist. Letzteres kann als gemischtes Anhydrid der Benzoesäure mit einem Orthoameisensäuredithioester aufgefaßt werden, das leicht verseift werden kann.



Diese Hydrolyseempfindlichkeit der Acyloxiester macht die Schwierigkeiten bei Versuchen zu ihrer Isolierung verständlich. Die bei der Verseifung entstandenen Ameisensäure-S-alkylthioester (XXXVII) konnten im Falle der S-Isopropyl- und der S-Äthylverbindung isoliert und identifiziert werden. Beweisend für die Struktur dieser beiden bekannten Thioester sind außer ihren IR-Spektren (s. exp. T. Abb. 18, Tab. 18), mit CO-Frequenzen bei 1670 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} , vor allem ihre NMR-Spektren, die in Abbildung 5 wiedergegeben werden. In beiden Spektren treten bei $\tau = -0,1\text{ ppm}$ bzw. $\tau = -0,06\text{ ppm}$ die Banden für die relativ aciden CH-Protonen auf. Die Signale für $\tau_{\text{CH}} = 6,20\text{ ppm}$ und $\tau_{\text{CH}_3} = 8,61\text{ ppm}$ der $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe bzw. $\tau_{\text{CH}_2} = 7,03\text{ ppm}$ und $\tau_{\text{CH}_3} = 8,70\text{ ppm}$ der $-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe sind gegenüber den entsprechenden Werten der Ausgangsmercaptale um $0,66\text{ ppm}$ (CH) und $0,11\text{ ppm}$ (CH_3) bzw. $0,35\text{ ppm}$ (CH_2) und $0,07\text{ ppm}$ (CH_3) verschoben (s. exp. Teil, Tab. 19).

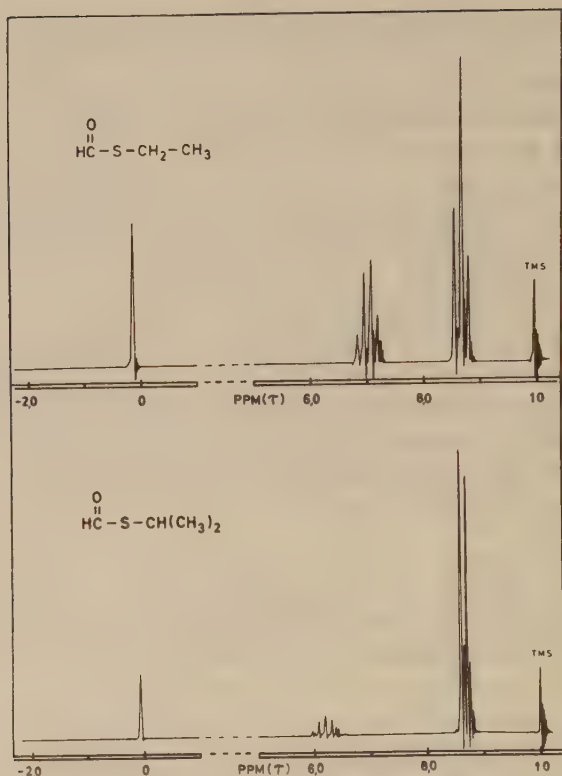


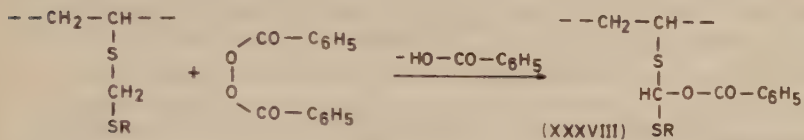
Abbildung 5: Kernresonanzspektren von Ameisensäure-S-äthylthioester und Ameisensäure-S-isopropylthioester in CCl_4

Der Ameisensäure-S-äthylthioester konnte auch bei Umsetzungen von Formaldehyd-diäthylmercaptal mit Diacetylperoxid isoliert werden, was gleichfalls für die angenommene Struktur der Acyloximercaptale spricht.

Untersuchung von polymeren Acyloxi-mercaptalen

Ein weiterer Nachweis, daß die $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ Gruppe der Mercaptale bei der Reaktion mit Acylperoxiden substituiert wird, gelang auch in einfacher Weise, wenn als Modellverbindung nicht niedermolekulare Formaldehyd-mercaptale, sondern die entsprechenden Polymeren verwendet wurden. Die Reaktionen wurden

ebenfalls in absolutem Chloroform mit molaren Mengen von Acylperoxiden durchgeführt.



Durch zwei- bis dreimaliges Umfällen der polymeren Reaktionsprodukte (XXXVIII) konnten alle niedermolekularen Nebenprodukte abgetrennt werden.

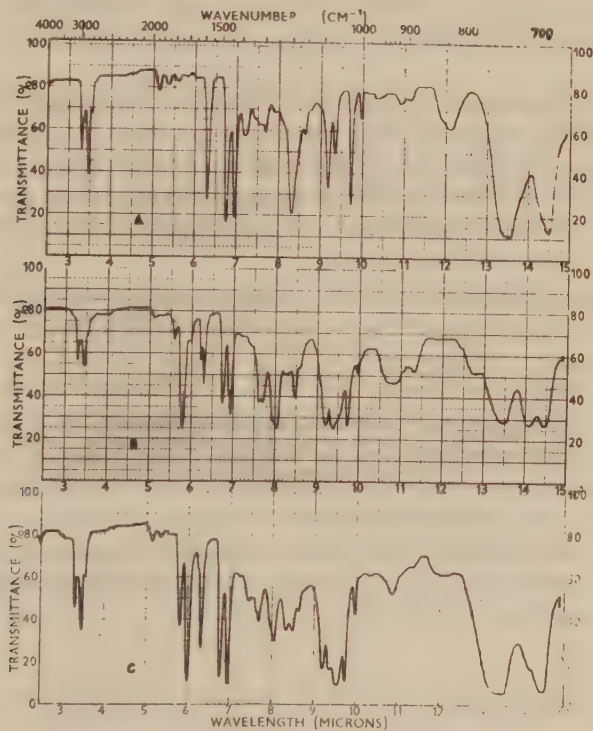


Abbildung 6:

Infrarotspektren von Poly-S-vinyl-S'-phenylformaldehydmercaptopal vor (A) und nach (B) der Umsetzung mit BPO und nach der partiellen Verseifung mit wässriger Natriumbicarbonatlösung (C)

Auch in diesen makromolekularen Verbindungen sind die Acyl-oximercaptalgruppen extrem hydrolyseempfindlich. Eine partielle Verseifung findet bereits beim Umfällen der Probe statt. Behandelt man die reinen polymeren Acyloxi-mercaptale mit einer wässrigen THF-Lösung, so treten im IR-Spektrum der Proben die im vorangehenden Abschnitt für die niedermolekularen Modelle bereits diskutierten typischen S-CO-Carbonyl-Schwingungen auf. Die bei dieser Reaktion entstehende Benzoesäure konnte isoliert werden.

Die Bildung und anschließende Verseifung der polymeren Formaldehyd-benzoyloximercaptale (XXXVIII) läßt sich durch einen Vergleich ihrer IR-Spektren mit den Spektren der Ausgangspolymeren anschaulich demonstrieren (s. Abb. 6).

Im Spektrum der Polymeren treten als charakteristische Änderung im Vergleich zur Ausgangsverbindung die Valenzschwingungsfrequenzen für CO bei 1730 cm^{-1} , für O-CO bei 1250 cm^{-1} und für SO bei 1045 cm^{-1} auf. Außerdem fehlt die für unsubstituierte Formaldehyd-mercaptale charakteristische S-CH₂-S-Bande bei 1200 cm^{-1} (s. Tab. 4).

Im Spektrum des partiell verseiften Polymerisates erscheint zusätzlich die charakteristische S-CO-Carbonyl-Schwingungsfrequenz bei 1670 cm^{-1} .

Die Lage, der als charakteristisch diskutierten Frequenzen für die Acyloxi-Verbindungen und die Thioester ist, sowohl für die niedermolekularen, als auch makromolekularen Verbindungen, identisch. Ein detaillierter Vergleich der spektralen Daten für alle dargestellten Modelle und ihre Verseifungsprodukte ist an Hand der im exp. Teil wiedergegebenen Tabellen 18 und 19 möglich.

Versuche zur Isolierung von Acyloxi-mercaptalen

Die Isolierung des Formaldehyd-benzoyloxi-diäthylmercaptals wurde durch die Verunreinigungen des Rohproduktes mit Benzoesäure, Benzoessäureanhydrid sowie mit Mono- und Disulfoxidkomponenten als auch durch seine hydrolytische Empfindlichkeit

sehr erschwert. Durch mehrmalige Destillation der entsprechenden Fraktionen konnte das Benzoyloximercaptall jedoch mit einem Siedepunkt von $Kp_{0,13} : 116^{\circ} \text{C}$ in geringen Mengen isoliert und analytisch, sowie IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert werden (s. exp. T., Abschn. 3.1.3.1.).

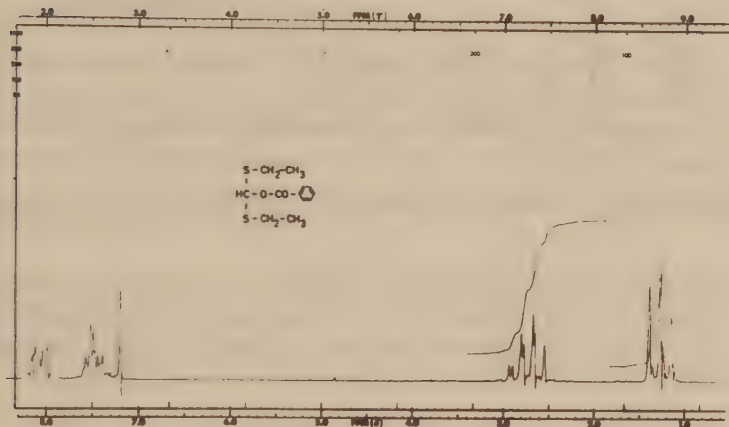


Abbildung 7: Kernresonanzspektrum von Formaldehyd-benzoyloxi-diäthylmercaptall

In dem vorliegenden NMR-Spektrum (Abb. 7) treten die Signale für die beiden Äthylgruppen bei 8,71 ppm (6 H der CH_3 -Gruppen) und 7,24 ppm (4 H der CH_2 -Gruppen) auf. Die Signale für die Phenylprotonen liegen als Doppelpeak bei 2,50 ppm bzw. 1,91 ppm. Das, durch die Einführung der Acyloxigruppe acid gewordene, einzelne Proton der ursprünglichen Methylengruppe, liegt gegenüber seinem Ausgangswert von $\tau = 6,35$ ppm für die $\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppe des Formaldehyd-diäthylmercaptalls, jetzt stark verschoben bei $\tau = 2,78$ ppm.

Die Struktur des Formaldehyd-benzoyloxi-mercaptals (XXXVI) ließ sich außerdem auch massenspektroskopisch bestätigen.

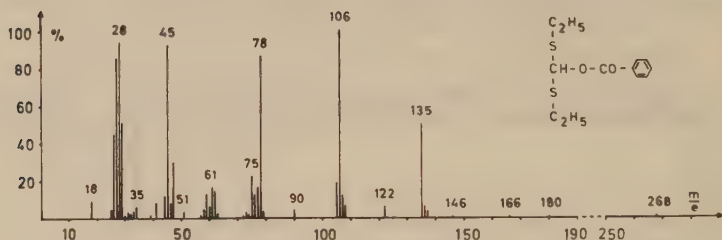
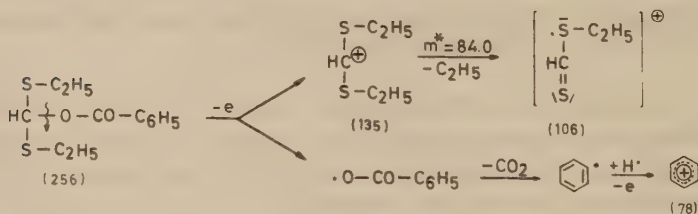


Abbildung 8: Massenspektrum von Benzoyloxi-diäthylmercaptal

Durch die Labilität der HC-O-Bindung der als Anhydrid aufzufassenden Verbindung ist die extrem leichte Spaltbarkeit an dieser Stelle entsprechend dem folgenden Zerfallsschema verständlich und erklärt das Fehlen des Massenpeaks 256 im Spektrum.



Die Spaltung der HC-O-Bindung erfolgt unter Bildung des, über die beiden Schwefel stark resonanzstabilisierten Dialkylmercaptal-Kations als Schlüsselbruchstück 135 und des sehr labilen Benzoyloxi-Radikals. Dieses zerfällt unter Bildung des Phenylradikals, das dann nach Einfang eines H-Radikals mit anschließender Ionisierung die Bildung des Bruchstücks der Masse 78 bedingen kann. Der Zerfall des Schlüsselbruchstücks 135 in das Bruchstück höchster Intensität 106 ist

durch ein metastabiles Ion bei $m^* = 84,0$ belegt. Die Bruchstücke der Acyloxiverbindung sind in Tab. 17 im exp. Teil zusammengefaßt.

2.3.2. Kationische Polymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Außer dem radikalischen Polymerisationsverhalten der Monomeren wurde auch die Initiierung mit kationischen Initiatoren untersucht. Durch den +M-Effekt des Schwefels in Nachbarschaft zur Vinylgruppe war analog den Vinyläthern kationisch eine relativ hohe Polymerisationstendenz der S-Vinylmercaptale zu erwarten.

Die Versuche wurden in Toluol mit BF_3 -Ätherat als Initiator durchgeführt. Die Ergebnisse für die Methyl-, Äthyl- und Isopropylverbindungen sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11: Polymerisationsbedingungen und Eigenschaften kationisch dargestellter Poly-S-vinylverbindungen (0,71 Mol % BF_3 -Ätherat, 25°C)



R	Polym. Dauer (Std)	Ausbeute (% d. Th.)	$[\eta]^*)$ (100 ml/g)
CH_3	241	0,3	—
C_2H_5	283	2	—
i- C_3H_7	241	33	0,023
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	283	13	0,022
C_6H_5	241	19	0,021

Analog zu den Versuchen mit AJBN als Initiator erweisen sich auch hierbei die Umsätze als stark substituentenabhängig. Während die Methylverbindung z.B. innerhalb 241 Stunden lediglich zu 0,3 % polymerisiert, beträgt die Ausbeute für die Isopropylverbindung in der gleichen Zeit 33 %. Dieses Verhalten ist genau umgekehrt, wie es für die radikalisch initiierte Polymerisation gefunden wurde (s. Tab. 9). Dies

deutet erneut auf die bereits erwähnte induktive Substituentenbeeinflussung hin, die in Abschnitt 2.4.2. mit Hilfe der Kinetik noch im Detail untersucht werden soll.

Da sich die Strukturen der radikalisch bzw. kationisch dargestellten Polymerisate durch unterschiedliche Übertragungsreaktionen eventuell unterscheiden können, wurden die verschieden dargestellten Polymeren infrarot- und massenspektroskopisch verglichen. Während sich im IR-Spektrum der Verbindungen keine diskutablen Differenzen ergeben, sind im Massenspektrum Strukturdivergenzen eindeutig erkennbar (s. Abschn. 2.3.4.).

2.3.3. Oxidation der Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptale zu Poly-vinyl-methylendisulfon

Die Oxidationsversuche der Poly-S-vinylmercaptale zu den entsprechenden Poly-vinyl-methylendisulfonen wurde anfangs mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ac}_2\text{O}$ bei ca. 30°C durchgeführt. Die so dargestellten, isolierten Polysulfone waren jedoch unlöslich und wurden daher nicht weiter charakterisiert.

Wird die Oxidation dagegen mit Phthalmonopersäure durchgeführt, so erhält man lösliche Verbindungen, bei denen sich IR-spektroskopisch SO - neben SO_2 -Gruppen nachweisen lassen. Eine Nachoxidation dieser Proben mit H_2O_2 ergab dann nahezu reine Polyvinylmethylendisulfone.

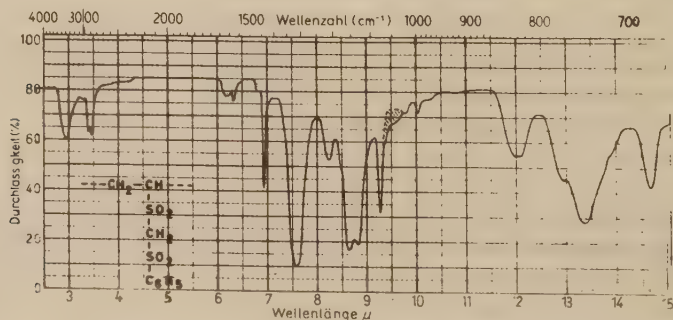


Abbildung 9: Vergleich der IR-Spektren zweier unterschiedlich dargestellter Polyvinylmethylendisulfone.

In Abb. 9 wird das so behandelte Oxidationsprodukt des Poly-S-vinyl-S'-phenylmercaptals mit einem Polyvinylmethylen-disulfon verglichen, das nach einer Vorschrift von H. DIEFENBACH ³³⁾ durch Polymerisation des monomeren Disulfons dargestellt wurde.

Die beiden Spektren unterscheiden sich nur durch eine noch in geringem Maße vorhandene und SO-Gruppen zuzuordnenden Schulter bei 1040 cm^{-1} (vergl. Abb. 9, gestrichelter Bereich).

2.3.4. Strukturuntersuchung von Poly-S-vinylmercaptalen mit Hilfe der Massenspektroskopie

Die Frage, ob Strukturdifferenzen von Polymeren mit Hilfe der Massenspektroskopie zu klären sind, ist bisher noch relativ wenig untersucht worden ^{34) 35)}.

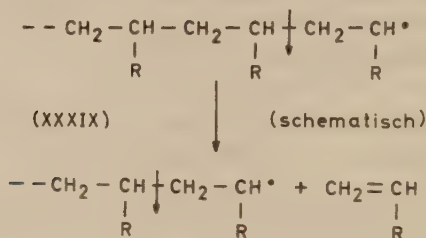
Polymere Substanzen müssen im Gegensatz zu niedermolekularen Stoffen vor der Ionisation im Massenspektrometer einer Pyrolyse unterworfen werden. Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen dieser Art wurden die Pyrolysebruchstücke erst gaschromatographisch getrennt und dann dem Massenspektrometer zugeleitet. Die Pyrolyse kann jedoch in vielen Fällen unter relativ milden Bedingungen direkt in der Ionisationskammer durchgeführt werden, und man sollte bei starken strukturellen Differenzen zweier Polymertypen eine grundsätzliche Verschiedenheit der Massenspektren erwarten, wie sie im Folgenden für die verschieden polymerisierten Mercaptaltypen auch gezeigt werden kann.

Nachdem in Abschnitt 2.2.1. die in der Literatur bisher noch nicht beschriebenen, charakteristischen, massenspektrometrischen Zerfallsreaktionen der niedermolekularen Mercaptale bereits eingehend diskutiert wurden, soll nun versucht werden, die pyrolytischen Abbaureaktionen der Poly-S-vinylmercaptale massenspektrometrisch zu verfolgen. Darüber hinaus ist es von Interesse, ob analog den Untersuchungen von H. DIEFENBACH ³³⁾

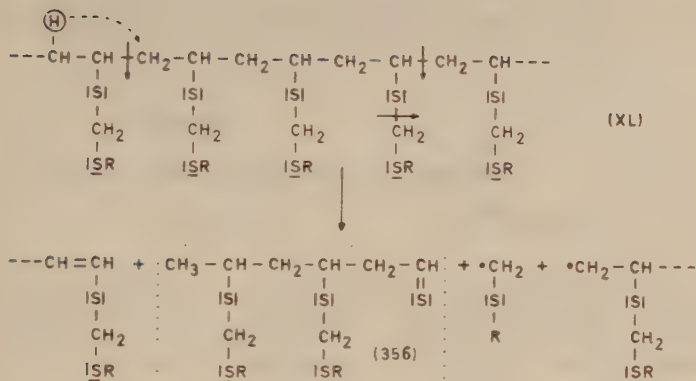
über die Massenspektroskopie von Poly-S-vinylmethylen-disulfonen, eventuelle Strukturdifferenzen für radikalisch und ionisch dargestellte Poly-S-vinylmercaptale erfaßbar sind.

2.3.4.1. Pyrolytische Abbaureaktionen von Polyvinylmercaptalen

Aus Untersuchungen über das Pyrolyseverhalten von Polymeren ist bekannt, daß der Abbau ausschließlich radikalisch erfolgt. Hierbei kommt es für viele Vinylpolymere im Sinne einer Reißverschlußreaktion (XXXIX) zur Rückbildung der Monomeren wie es z.B. bei Acrylsäurederivaten der Fall ist.



Höhere radikalische Bruchstücke, die ein Vielfaches der Monomereinheiten enthalten, können sich entweder durch Rekombination oder durch Disproportionierung ihrer radikalischen Endgruppe stabilisieren. Hierbei bilden sich größere, neutrale Bruchstücke, die ungesättigte sowie gesättigte Endgruppen und außerdem Thioaldehydendgruppen enthalten können. Ihre Bildung wird in der folgenden Gleichung für die Polyvinylmercaptale schematisch wiedergegeben (XL).



Untersucht man den pyrolytischen Zerfall des kationisch polymerisierten S-Vinyl-isopropylmercaptals im Massenspektrometer (s. Abb. 10), so fällt auf, daß das Spektrum des Polymeren im Prinzip mit dem Spektrum der monomeren Vinylverbindung vergleichbar ist. Auch für die Polymeren treten die Massen 43 und 89 als Peaks höchster Intensität im Spektrum auf. Für einen partiellen Zerfall in Monomereinheiten sprechen auch die Bruchstücke 134, 148 und 149.

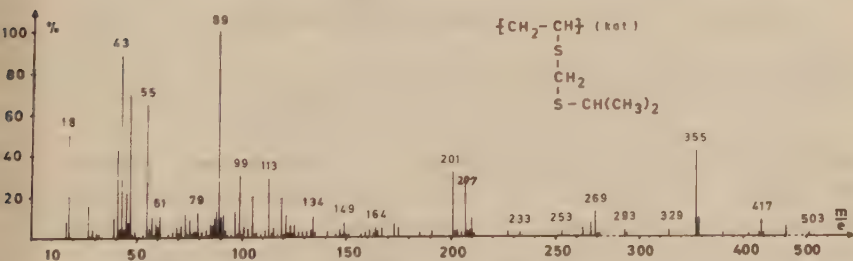
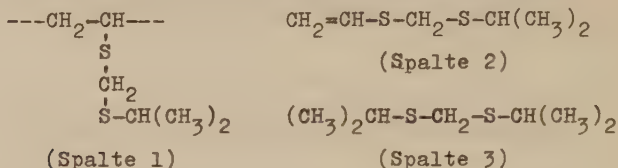


Abbildung 10: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptal, kationisch dargestellt.

Tabelle 12: Vergleich der charakteristischen Bruchstücke des polymeren (kationisch) und monomeren S-Vinyl-S'-isopropylmercaptals und der gesättigten Modellverbindung im Massenspektrometer.



Bruchstücke	$\frac{m}{e}$	%			Bruchstücke	$\frac{m}{e}$	%		
		1	2	3			1	2	3
$\text{CH}_2=\text{CH}^+$	27	16	25	25	$\text{HS-CH}^+-\text{SH}$	79	12	2	14
S^+	32	2	13	21	$[\text{CH}=\text{S}^+-\text{CH(CH}_3)_2]^+$	88	13	—	68
	39	10	15*	17	$^+\text{CH}_2\text{-S-CH(CH}_3)_2$	89	100	94	99
	41	43	34	51	$\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-S}^+$	105	20	2	—
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3^+$	43	89	100*	100		119	19	—	—
$^+\text{CH}=\text{S}$	45	22	46	13	$^+\text{S-CH}_2\text{-S-CH(CH}_3)_2$	121	11	>1	3
$^+\text{S-CH}_3$	47	70	87	82	$^+\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_3$	134	10	—	—
$\text{CH}=\text{C}^+ \begin{array}{l} \text{---CH}_3 \\ \text{---CH}_3 \end{array}$	55	65	55	91	$^+\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2\text{-S-CH(CH}_3)_2$	148	1	70	—
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CH-S}^+ \\ ^+\text{CH}_2\text{-CH=S} \end{array} \right\}$	59	8	25	7	$^+\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-S-CH(CH}_3)_2$	149	7	—	—
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S}^+$	61	11	15	6	$^+\text{(CH}_3)_2\text{CH-S-CH}_2\text{-S-CH(CH}_3)_2$	164	5	—	65
$\text{CH}_2=\text{CH-S-CH}_2^+$	73	12	20	1					

Charakteristisch für das Spektrum der Polymeren sind außerdem Bruchstücke, die bis zu drei Monomereinheiten enthalten. Man findet sie von der Masse 207 an aufwärts, und es lassen sich vier unterschiedliche Bruchstücktypen (XLI - XLV) diskutieren, die aus definierten neutralen Pyrolysebruchstücken, z.B. 356, durch Abspaltung eines Protons oder größerer stabiler Bruchstücke, z.B. 121, entstanden sein können. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, findet man innerhalb des gleichen Typs

bis zu vier Bruchstücke, die sich jeweils um die Differenz einer Monomermasse 148 unterscheiden.

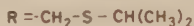
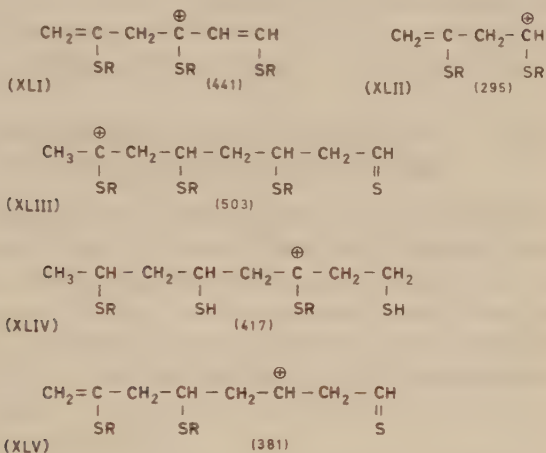


Tabelle 13: Oligomere Bruchstücke beim Zerfall von Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptal im Massenspektrometer.

Bruch- stück Monom. Einheiten	(XLI)		(XLII)		(XLIII)		(XLIV)		(XLV)	
	$\frac{m}{e}$	%	$\frac{m}{e}$	%	$\frac{m}{e}$	%	$\frac{m}{e}$	%	$\frac{m}{e}$	%
3	—	—	—	—	503	1	—	—	—	—
2	441	5	—	—	355	42	417	8	381	2
1	293	3	295	2	207	25	269	12	233	2
Endgruppe	—	—	—	—	59	7	—	—	—	—

Der massenspektroskopisch untersuchte pyrolytische Zerfall des kationisch polymerisierten Poly-S-vinyl-S'-äthylmercaptals und Poly-S-vinyl-S'-phenylmercaptals ist mit den analogen Ergebnissen für die kationisch polymerisierte Isopropylverbindung vergleichbar. Es treten auch hier weitgehend die Bruchstücke des Monomerzerfalls aus einer eventuellen Depolymerisationsreaktion, sowie größere Oligomeren-Bruchstücke auf, z.B. für die Phenylverbindung: 123, 168, 183, 255, 364, 378. (vergl. Abb. 11 u. Tab. 14).

2.3.4.2. Ermittlung von Strukturdifferenzen radikalisch und kationisch dargestellter Poly-S-vinylmercaptale

Vergleicht man das Massenspektrum für radikalisch und kationisch dargestelltes Poly-S-vinyl-S'-phenyl-formaldehydmercaptal, so fällt besonders auf, daß in dem radikalisch dargestellten Produkt Bruchstücke mit relativ hoher Intensität auftreten, die nicht durch den Abbau eines reinen C-C-Kettenpolymerisates erklärt werden können.

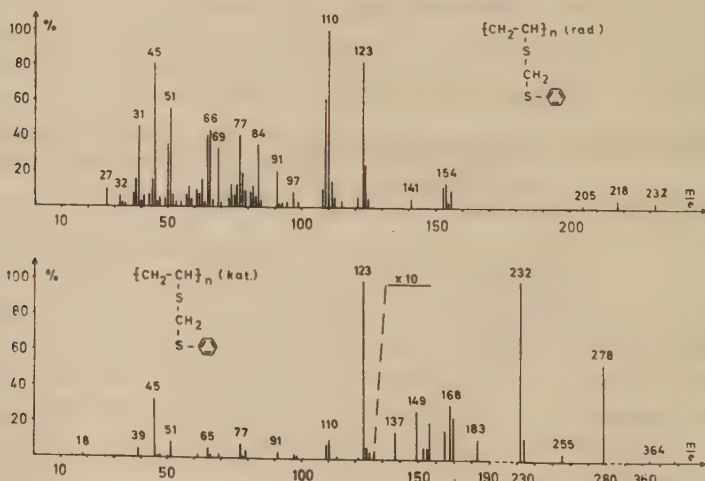
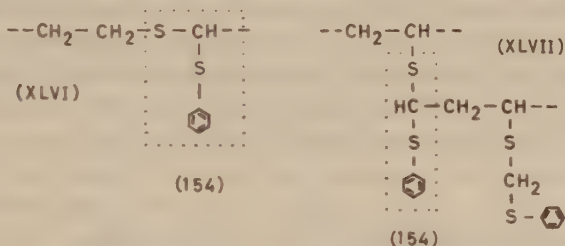


Abbildung 11: Massenspektrum von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptal, radikalisch und kationisch dargestellt.

Berücksichtigt man die hohe Reaktionsfähigkeit der S-CH₂-S-Gruppe gegenüber Radikalen (s. Abschn. 2.3.1.2. und 2.3.1.3), so ist der Einbau von Schwefelatomen in die Polymerkette durch Übertragungsreaktionen verständlich. Je nachdem, ob man intra- (XLVI) oder intermolekulare (XLVII) Übertragungsreaktionen annimmt, können derartige Makromoleküle folgende Strukturen enthalten.



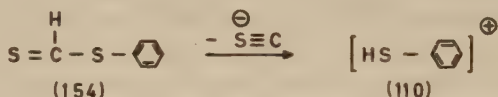
Die im Spektrum des radikalischen Polymerisates in relativ hoher Intensität auftretenden Massen 154 und 153 lassen sich Bruchstücken zuordnen, die aus den skizzierten Strukturen (XLVI) und (XLVII) abspalten können.

Tabelle 14: Vergleich der charakteristischen Bruchstücke von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptalen und deren Intensitäten im Massenspektrometer.

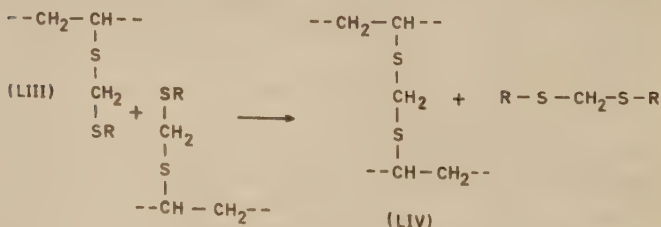
Spalte 1: radikalisches Polymerisat
 Spalte 2: kationisches "
 Spalte 3: CH₂=CH-S-CH₂-S-C₆H₅
 Spalte 4: C₆H₅-S-CH₂-S-C₆H₅

Bruchstücke	$\frac{m}{e}$	Polymere				Bruchstücke	$\frac{m}{e}$	Polymere			
		rad.	kat.	Monomeres	gesamt. Mercaptal			rad.	kat.	Monomeres	gesamt. Mercaptal
$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{HC} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{S}^+$	39	45	5	8	4	$\left[\begin{array}{c} \text{S}=\text{CH} \\ \\ \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]^+$	154	14	0,2	—	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5^+$	45	80	33	65	49	$\left[\text{HS}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+$	156	10	2	—	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5^+ \\ \\ \text{S} \end{array}$	51	55	9	9	12	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{---CH}^+ \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{---S---C}_6\text{H}_5 \end{array}$	183	—	1,2	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2^+$	65	40	6	8	5	$\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{---S---CH}_2\text{---S---C}_6\text{H}_5 \right]^+$	232	4	10	—	30
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5^+ \\ \\ \text{S} \end{array}$	73	5	—	22	—	$\left[\text{CH}_2=\text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \right]^+$	255	—	0,4	—	—
$\begin{array}{c} \text{S}^+ \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	77	40	8	15	13	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	364	—	0,1	—	—
$\left[\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_5 \right]^+$	109	61	11	7	6						
$\text{CH}_2\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_5$	110	100	—	—	1,5						
$\text{S}=\text{C}^+-\text{C}_6\text{H}_5$	123	82	100	100	100						
$\text{S}=\text{C}^+-\text{C}_6\text{H}_5$	153	12	0,7	—	>0,1						

Im Weiteren scheint naheliegend, daß auch das Bruchstück der Masse 109 (S-Phenyl-Kation) aus den möglichen Übertragungsstrukturen (XLVI) und (XLVII) leicht abspaltet. Dafür spricht die Tatsache, daß es hier mit wesentlich höheren Intensitäten auftritt, als beim reinen Monomeren. Auffallend ist auch die Intensitätsabnahme des Bruchstücks 123, das sonst die Hauptzerfallsreaktion des Monomeren und des kationischen Polymerisates repräsentiert. Die Entstehung des Thiophenol-Bruchstückes 110, das ebenfalls durch seine hohe Intensität überrascht, kann einmal aus 109 durch Protoneneinfang entstehen, oder durch Spaltung des Bruchstücks 154, wie es in folgendem Formelbild gezeigt wird.



Die Schwierigkeiten einer detaillierten Diskussion von massenspektroskopisch ermittelten Strukturdivergenzen verschiedenen dargestellter Polymerisate beruhen vor allem auf einer Abhängigkeit der Zerfallsreaktionen von den Pyrolysebedingungen. So konnte z.B. gezeigt werden, daß bei Untersuchungen mit unterschiedlichen Pyrolysegeschwindigkeiten Änderungen der Zerfallsreaktionen auftreten. Hierbei kommt es durch Disproportionierung der Poly-mercaptale (LIII) zur Bildung vernetzter Reaktionsketten (LIV) und der entsprechenden niedermolekularen Mercaptale.



Für eine Reaktion dieser Art sprechen z.B. die bei allen Polymerspektren gefundenen Bruchstücke gesättigter Mercaptale (z.B. für $i\text{-C}_3\text{H}_7 = 164$; für $\text{C}_6\text{H}_5 = 232$; siehe Tab. 12

und Tab. 14), deren Anteil bei erhöhter Pyrolysetemperatur ansteigt. Diese Annahme kann besonders auch durch analoge Untersuchungen an polymeren Monothioacetalen gestützt werden, deren Disproportionierung selbst unter milden Pyrolysebedingungen als primäre Reaktion auftritt ¹⁹⁾.

Faßt man die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen an Poly-S-vinylmercaptalen zusammen, so zeigt bereits diese rein qualitative Diskussion, daß parallel zu den Ergebnissen in Abschn. 2.3.1.2. über die Übertragungsreaktion und die Übertragungskonstante auch mit Hilfe der Massenspektroskopie Strukturdivergenzen der kationischen und radikalischen Polymerisate erfaßbar sind. Die typischen Übertragungsbruchstücke finden sich nur bei den radikalisch polymerisierten Proben, während lineare C-C-Kettenstrukturen für das kationische Polymerisat charakteristisch sind. Eine eventuelle quantitative Erfassung der Übertragungsreaktion setzt eine systematische Variation der Pyrolysebedingungen und eine Kombination mit gaschromatographischen Untersuchungen voraus, wie sie an Hand weiterer Modellpolymerisate durchgeführt werden soll.

2.4. Quantitative Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Aus den bisher diskutierten Ergebnissen geht hervor, daß die im Grundzustand gemessenen Spektraldaten das prinzipielle Reaktionsverhalten der untersuchten S-Vinylmercaptale zu beschreiben vermögen. Darüber hinaus zeigten bereits qualitative Polymerisationsversuche, daß die Geschwindigkeiten der Polyreaktionen auch innerhalb der Monomergruppe noch Substituenteneffekte zeigen (s. Tab. 9 und 11).

Im Folgenden sollen Versuche beschrieben werden, die den Substituenteneinfluß auf das Reaktionsverhalten der Monomeren kinetisch erfassen. Hierzu bot sich die Ermittlung der Copolymerisationsparameter und besonders die Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der einzelnen Monomeren an.

2.4.1. Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen mit Styrol

Mit Hilfe der ALFREY und PRICE'schen Gleichungen ³⁶⁾ lassen sich aus Copolymerisationsuntersuchungen die Parameter r_1 und r_2 , sowie Q- und e-Werte ermitteln, die in der Literatur vielfach zur Beurteilung der Polarisierung der Vinylgruppe und Resonanzstabilisierung der wachsenden Radikale herangezogen werden. Darüber hinaus haben IMOTO und Mitarbeiter ³⁷⁾ neuerdings versucht, die Copolymerisations-Parameter für Acrylate und Methacrylate mit den UV- und IR-Absorptionen der Vinylgruppen für die entsprechenden Monomeren zu korrelieren.

Die Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-S'-methylmercaptal (XIVa), Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptal (XVIIa) und Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptal (XIXa) mit Styrol wurde in Substanz mit AIBN initiiert und die einzelnen Ansätze dilatometrisch verfolgt. Die Umsätze lagen zwischen 5 - 7 %.

Die vorgegebenen Monomerverhältnisse M_1 / M_2 , die Umsätze, sowie die analytisch gefundenen Schwefelwerte und die daraus berechneten Einbauverhältnisse der Monomeren in die Copolymerisate m_2 / m_1 , sind in Tab. 30, 31 und 32 im exp. Teil wiedergegeben.

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 wurden nach der Methode von MAYO und LEWIS ³⁸⁾ ermittelt. Sie sind zusammen mit den daraus nach ALFREY und PRICE ³⁶⁾ berechneten Q- und e-Werten für die drei S-Vinylmercaptale in Tab. 14 zusammengefaßt.

Tabelle 14: Copolymerisationsparameter von S-Vinylmercaptalen (M_1), Comonomeres Styrol (M_2)



R	r_1	r_2	Q ₁	e ₁
- CH ₃	0.23	4.25	0.29	-0.65
- CH $\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	0.21	4.65	0.24	-0.64
- C ₆ H ₅	0.23	4.22	0.27	-0.63

Die Q-Werte der drei S-Vinylmercaptale (Tab. 14) deuten auf die bereits mehrfach erwähnte Stabilisierung der wachsenden Polymerradikale durch den Schwefel hin. (Für O-Vinyl-äther liegen die Q-Werte z.B. bei ca. 0,03.) Eine derartige Resonanzstabilisierung setzt eine Oktetterweiterung des Schwefels voraus, für die in der Literatur bereits eine Reihe von chemischen und physikalischen Hinweisen vorliegen ³⁹⁾. Die e-Werte der S-Vinylmercaptale (Tab. 14) entsprechen einer elektronenreichen Doppelbindung und bestätigen damit den +M-Effekt des Schwefels in Nachbarschaft zur Vinylgruppe. Sowohl die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 , als auch die e- und Q-Werte der verschiedenen substituierten S-Vinylmercaptale, sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Im

Gegensatz zu den im folgenden Abschnitt zu besprechenden und kinetisch ermittelten V_p -Werten dieser Monomeren haben die Substituenten (R) keinen meßbaren Einfluß auf das Einbauverhältnis in das Styrol-Copolymerisat.

Die Schwierigkeit, die Bestimmung der Copolymerisationsparameter zur Ermittlung von Substituenteneinflüssen innerhalb von Monomergruppen heranzuziehen, wird besonders durch die kürzlich beschriebene Zusammenfassung ⁴⁰⁾ der Q- und e-Werte von S-Vinylverbindungen deutlich gemacht.

2.4.2. Einfluß der Struktur auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Voraussetzungen für die kinetische Bestimmung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (V_p) von radikalisch initiierten Formaldehyd-S-vinylmercaptalen

Zur Bestimmung der Polymerisations-Umsätze sind zahlreiche chemische und physikalische Methoden anwendbar ⁴¹⁾. Die letzteren haben den Vorteil, daß sie bei entsprechender Versuchsführung ohne Unterbrechung der Polyreaktion durchführbar sind. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden die Zeit-Umsatz-Kurven dilatometrisch ermittelt ⁴²⁾. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung der Volumenkontraktion, die infolge der erheblichen Dichteunterschiede (10 - 25 %) zwischen Monomeren und Polymeren bei der Polymerisation auftritt. Die Volumenänderung kann nach allen bisherigen Erfahrungen linear interpoliert werden. Günstig für die Anwendung der Dilatometrie ist außer ihrer großen Empfindlichkeit, vor allem die Tatsache, daß die Dichte der Polymeren innerhalb der in Frage kommenden Grenzen nicht vom Polymerisationsgrad und von feineren Strukturunterschieden der Makromoleküle abhängt.

Die Umsätze wurden in modifizierten Dilatometern nach SCHULZ, HENRICI und OLIVE ⁴²⁾ von 1,3 - 2,4 ml Inhalt und mit eingeschliffenen, geeichten Kapillaren gemessen. Auf eine mehrmalige Prüfung der Reproduzierbarkeit der Kontraktionsmessungen wurde Wert gelegt. Es wurde hierbei unter den für

alle Versuche geltenden Standardbedingungen gearbeitet:

1. Polymerisation in Substanz
2. Initiatorkonzentration: 0,35 Mol % AIBN
3. Polymerisationstemp.: $60^{\circ} \text{C} \pm 0,02^{\circ} \text{C}$
4. Sauerstoffreies Arbeiten in Stickstoffatmosphäre

Abbildung 12 zeigt, daß die Polymerisationen reproduzierbar verlaufen. Dies konnte außerdem durch die als Vergleichsmessungen mitlaufenden Styrolpolymerisationen bestätigt werden, für die die ermittelten Kontraktionswerte mit den Literaturdaten übereinstimmen.

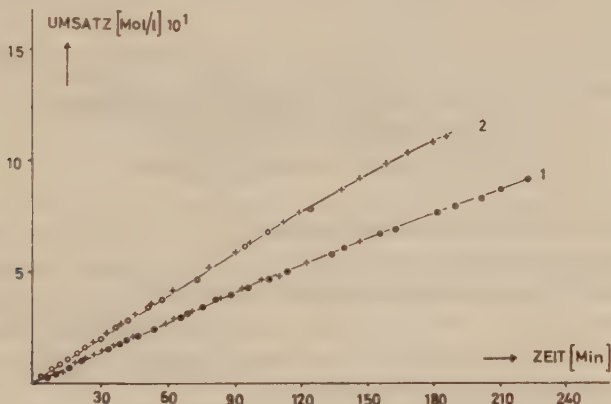


Abbildung 12: Reproduzierbarkeit der dilatometrischen Messungen von S-Vinylmercaptalen
($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$)

Kurve 1: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ s. Tab. 40 (+), 41 (o)

Kurve 2: $\text{R} = \text{CH}_3$ s. " 33 (+), 34 (o)

Die Kontraktionsmessungen wurden bei allen Versuchen nur für den linearen Anfangsbereich der Polymerisation ausgewertet, da nur bei Umsätzen von wenigen Prozenten die Konzentration des Initiators und der Monomeren als konstant angesehen werden kann. Dadurch werden außerdem Komplikationen vermieden,

die im späteren Verlauf der Polyreaktion durch Geleffekte und Verzweigungsreaktionen auftreten können.

Die radikalisch initiierte Polymerisation ist kinetisch gesehen ein spezielles Beispiel für eine Kettenreaktion. Die Ableitung der formalen Kinetik fußt im Prinzip auf der BODENSTEIN'schen Behandlung der Chlorknallgas-Kettenreaktion⁴³⁾. Unter Zusammenfassung der Start-, Wachstums- und Abbruchreaktion ergibt sich daraus für eindeutig radikalisch verlaufende Polymerisationen die folgende Bruttogeschwindigkeitsgleichung:

$$v_p = k_p \cdot [M] \cdot [I]^{1/2}; \quad k_p = k_w \frac{k_{sl}^{1/2}}{k_A^{1/2}}$$

k_p = Bruttogeschwindigkeitskonstante
 $[M]$ = Monomerkonzentration
 $[I]$ = Initiatorkonzentration

Bei vorgegebener Monomerkonzentration ist also die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (v_p) der Wurzel aus der Initiatorkonzentration proportional ($\sqrt{I}$ -Gesetz). Diese Beziehung gilt für die üblichen Vinylverbindungen und wird daher zur Bestätigung der kinetischen Grundvoraussetzungen für die neuen Monomeren verwendet.

Die Gültigkeit des $\sqrt{I}$ -Gesetzes wurde am Beispiel des Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptals (XIXa) nachgewiesen. Hierzu wurden die Kontraktionen des Monomeren mit drei verschiedenen Initiatorkonzentrationen gemessen (s. Abb. 13).

Aus den Steigungen der Geraden lassen sich die in Tabelle 15 zusammengefaßten Polymerisationsgeschwindigkeiten (v_p) berechnen.

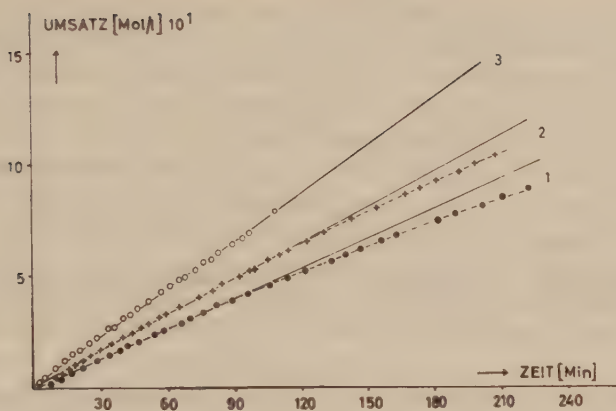


Abbildung 13: Dilatometrisch ermittelte Umsatz-Zeit-Kurven für die Polymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptan (XIXa) mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen I.

Kurve 1: $[I] = 0,35 \text{ Mol \% AIBN}$

Kurve 2: $[I] = 0,70 \text{ Mol \% AIBN}$

Kurve 3: $[I] = 1,40 \text{ Mol \% AIBN}$

Tabelle 15: V_p -Werte von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptan (XIXa) für verschiedene Initiatorkonzentrationen.

Mol % AIBN	$V_p \left[\frac{\text{Mol/l}}{\text{sec}} \right]$
0,35	$0,77 \cdot 10^{-4}$
0,70	$0,89 \cdot 10^{-4}$
1,40	$1,33 \cdot 10^{-4}$

Trägt man die V_p -Werte aus Tabelle 15 gegen die Wurzeln aus den entsprechenden Initiatorkonzentrationen auf, so liegen die Punkte entsprechend dem $\sqrt{I}$ -Gesetz auf einer Geraden (Abb. 14).

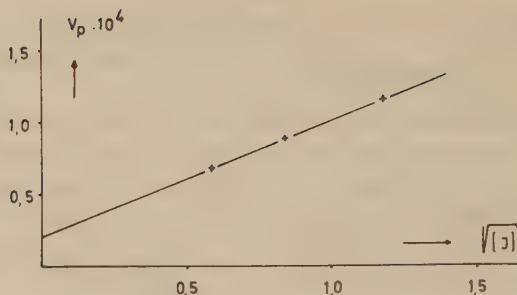


Abbildung 14: Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit (V_p) von der Initiatorkonzentration für Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptale (XIXa)

Einfluß der Struktur auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Auf Grund der qualitativen Polymerisationsversuche und der UV-spektroskopischen Ergebnisse (s. Tab. 5), war für die zu untersuchenden unterschiedlich substituierten Formaldehyd-S-vinylmercaptale eine klare Differenzierung ihrer Polymerisationsfähigkeit zu erwarten. Dies geht aus den Umsatz-Zeit-Kurven der Formaldehyd-S-vinylmercaptale anschaulich hervor (s. Abb. 15).

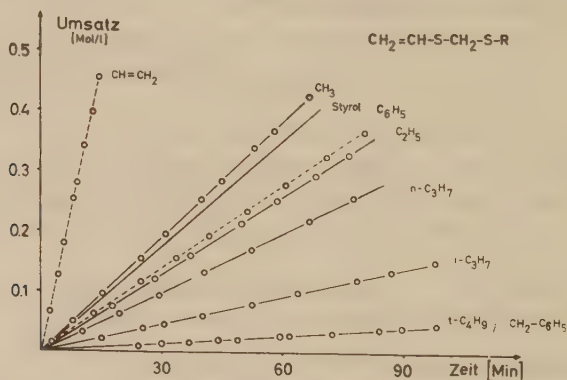


Abbildung 15: Dilatometrisch gemessene Zeit-Umsatz-Kurven von S-Vinylmercaptalen, Styrol als Vergleichssubstanz (0,35 Mol % AIBN, 60° C, in Substanz)

Die Messungen wurden außer bei 60° C auch bei 55° C und 50° C durchgeführt, wobei die Auffächerungen in Abhängigkeit von den Substituenten für alle drei Polymerisationstemperaturen identisch waren. Diese Ergebnisse werden außerdem durch neue Untersuchungen an S-Vinyl-monothioacetalen ¹⁹⁾ und S-Vinyl-dithiokohlensäureestern ²⁰⁾ gestützt, die den gleichen Verlauf der Substituentenabhängigkeit aufweisen. Aus den Steigungen der Kurven wurden für alle Monomeren die Polymerisationsgeschwindigkeiten für die drei Polymerisationstemperaturen ermittelt. Diese V_p -Werte, sowie die daraus nach der Geschwindigkeitsgleichung ($\sqrt{I}$ -Gesetz) berechneten Bruttopolymerisationsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) und die mit Hilfe der ARRHENIUS-Gleichung ⁶⁰⁾ ermittelten Werte der Aktivierungs-Energien (A_p), werden in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) [Mol/l·sec], Bruttogeschwindigkeitskonstanten (k_p) [(l/Mol)^{1/2}·sec⁻¹] und Aktivierungsenergien (A_p) [kcal/mol] der Vinylverbindungen.
Polymerisationsbedingungen: in Substanz, 0,35 Mol% AIBN, 50° C, 55° C und 60° C. Styrol als Vergleichswert: $V_p = 1,01 \cdot 10^{-4}$ (Mol/l·sec)

R	$V_p \cdot 10^4$			$k_p \cdot 10^4$			A_p [kcal/mol]
	50° C	55° C	60° C	50° C	55° C	60° C	
CH ₃	0,38	0,58	1,04	0,25	0,39	0,70	21,43
C ₂ H ₅	0,25	0,40	0,69	0,21	0,33	0,58	20,22
n-C ₃ H ₇	—	—	0,53	—	—	0,54	—
i-C ₃ H ₇	0,15	0,24	0,28	0,15	0,25	0,29	20,08
t-C ₄ H ₉	—	—	0,07	—	—	0,09	—
CH ₂ -C ₆ H ₅	—	—	0,06	—	—	0,08	—
C ₆ H ₅	0,27	0,44	0,77	0,30	0,49	0,87	22,40
CH ₂ =CH	—	—	5,67	—	—	4,41	—
Styrol	0,36	0,59	1,01	0,25	0,42	0,70	21,85

Wie aus Tabelle 16 hervorgeht, nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit für aliphatische Substituenten mit steigender Anzahl der C-Atome bzw. zunehmender Verzweigung der Substituenten ab. Man kann dieses Ergebnis zunächst rein sterisch erklären. Der Platzbedarf der Alkylgruppen nimmt von der Methyl- zur t-Butylgruppe stark zu und behindert damit die Anlage- rung des Monomeren an das wachsende Kettenradikal im Polymerknäuel. Die Bedeutung der sterischen Hinderung bei Polymerisationsreaktionen ist vielfach untersucht worden. Es sei hier nur auf die Arbeiten über 1,2-disubstituierte Äthylene und einige Methacrylderivate hingewiesen ⁴⁴⁾.

Eine weitere Möglichkeit, die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären, bietet der bereits mehrmals diskutierte induktive Einfluß der Substituenten (R) auf die Polarität der Doppelbindungen. Nimmt man an, daß der - I-Effekt dieser Substituenten ($-S-CH_3$, $-S-C_2H_5$ usw.) über die $-CH_2$ -Gruppe hinweg die Basizität des Vinylschwefelatoms und damit auch die Polarität der $C=C$ -Doppelbindung beeinflusst, so ist theoretisch für die t-Butylgruppe die geringste und für die Methylgruppe die größte Polymerisationstendenz zu erwarten. Dies wird durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt.

Die V_p -Werte des Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptals und des Formaldehyd-S,S'-divinylmercaptals können als Hinweis dafür genommen werden, daß sowohl induktive wie sterische Effekte die Polymerisation der S-Vinylverbindungen beeinflussen. Die Zeit-Umsatz-Kurve des Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptals (s. Abb. 15) sollte auf Grund des Platzbedarfes der Phenylsubstituenten etwa in Nähe der Geraden für die i-Propylverbindung liegen. Der tatsächliche Verlauf läßt sich evtl. dadurch erklären, daß der sterische Effekt von dem negativen induktiven Effekt der S-Phenylgruppe kompensiert wird. Die noch folgende Anwendung der Taft'schen Gleichung auf die Polymerisation der S-Vinylverbindungen zeigt, daß die polaren Einflüsse eine überwiegende Rolle spielen. Den größten V_p -Wert mit $5,6 \cdot 10^{-4}$ [Mol/l·sec] hat die Divinylverbindung, da die S-Vinylgruppe sterisch etwa der S-Äthylgruppe entspricht, jedoch einen stärkeren

- I-Effekt ausübt. Es muß hierbei allerdings berücksichtigt werden, daß dieses Monomere zwei polymerisationsfähige Gruppen trägt, die außerdem zur Cyclopolymerisation befähigt sind ⁴⁵⁾.

Parallel durchgeführte Versuche zur Reaktionskinetik mit Hilfe von kationischen Initiatoren bestätigen diese Ergebnisse. Sie zeigen nämlich, daß erwartungsgemäß in diesen Polymersystemen die V_p -Werte der methyl-, äthyl- und isopropyl-substituierten Derivate einen, den radikalisch ermittelten Werten, entgegengesetzten Gang aufweisen (s. auch Abschn. 2.3.2., Tab. 11).

Mit den bisherigen Vorstellungen sind lediglich die V_p -Werte der Benzylverbindung nicht erklärbar. Sie beruhen wahrscheinlich auf intramolekularen Übertragungsreaktionen (XLVIII), die zur zusätzlichen Bildung relativ stabiler Benzylradikale (XLIX) führen, die dann als Retarder wirken.



Die Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der S-Vinylverbindungen von den mit dem Reaktionszentrum nicht konjugativ verbundenen Substituenten legte es nahe, die vereinfachte Taft'sche Gleichung auf das Problem anzuwenden ⁴⁶⁾:

$$\lg \frac{k_R}{k_{\text{CH}_3}} = \rho^* \cdot \sigma^* + E_s$$

Diese empirische Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität aliphatischer Verbindungen ist dann am besten erfüllt, wenn das Reaktionszentrum nicht Teil eines konjugierten Systems ist, und wenn sich der Grad der sterischen Wechselwirkung zwischen Substituent und Reaktionsort im Laufe der Reaktion

nicht wesentlich ändert. Diese zweite Forderung ist für den Übergang des Monomeren in das knäuelbildende Polymerisat nur partiell erfüllt.

Während die sterischen Parameter (E_s) nach Taft mit den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten nicht korreliert werden konnten, zeigen die polaren Substituentenkonstanten eine lineare Abhängigkeit (s. Abb. 16). Dies trifft für die aliphatischen Substituenten der gemessenen S-Vinylgruppen zu. Das Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptan, sowie die Benzylverbindung sind wahrscheinlich auf Grund der zusätzlichen Kettenübertragung nicht nach Taft einzuordnen. Für die Vinylgruppe liegen bisher in der Literatur keine σ^* -Werte vor.

In die Auftragung nach Taft wurden außerdem zum Vergleich die bereits ermittelten Werte für die S-Vinyl-dithiokohlensäure-ester ²⁰⁾ aufgenommen.

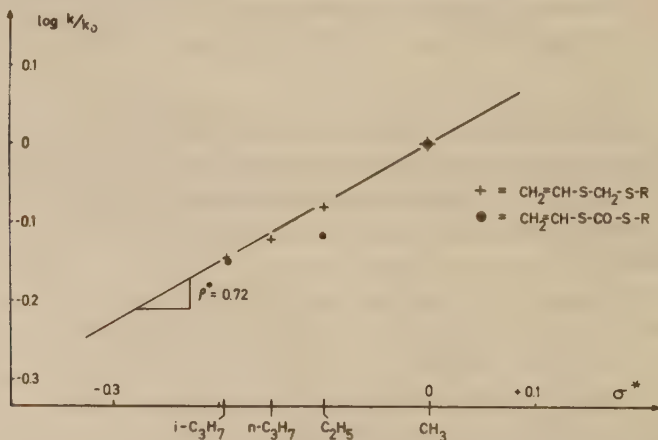


Abbildung 16:

Taft-Auftragung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (s. Tab. 16, $k_0 = k_{\text{CH}_3}$) gegen die polaren Substituentenkonstanten (σ^*)

Aus der Steigung der Taft-Geraden in Abb. 16 wurde die Reaktionskonstante für die radikalische Polymerisation von S-Vinylverbindungen zu $\rho^* = 0,72$ ermittelt. In der Literatur liegen bisher lediglich zwei Vergleichswerte vor, die mit diesem Ergebnis gut übereinstimmen. Es handelt sich hierbei um die von WALING, MAYO und Mitarbeitern ⁴⁷⁾ bereits 1948 aus Copolymerisationsdaten für Styrol- und α -Methylstyrollderivate ermittelten Hammett-Wert von $\rho = 0,5$, sowie den erst kürzlich von IMOTO ⁴⁸⁾ für p-substituierte Styrole angegebenen Wert von $\rho = 0,6$. Dieser Wert wurde, wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, auf Grund kinetischer Messungen ermittelt. Damit darf als gesichert angesehen werden, daß der Einfluß der Substituenten auf die gemessenen V_p -Werte weitgehend auf polare Effekte zurückzuführen ist.

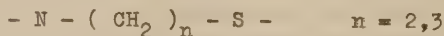
Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (V_p) einer Polymerisation setzt sich aus den Teilgeschwindigkeiten der Start-, Wachstums-, Übertragungs- und Abbruchsreaktionen (V_{St} , V_w , V_U ; V_A) zusammen. Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen ist eine definitive Entscheidung über die Bedeutung der einzelnen Teilschritte für die Substituentenabhängigkeit der Polymerisation von S-Vinylverbindungen noch nicht möglich. Gestützt auf zur Zeit noch laufende Untersuchungen wird jedoch angenommen, daß für die Manifestation des Substituenteneinflusses die Wachstumsgeschwindigkeit (V_w) bestimmend ist. Die Startreaktion (V_{St}) kann, da der thermische Zerfall von AIBN in homologen Reihen substituentenunabhängig ist ⁴⁹⁾, als konstant angesehen werden. Die Abbruchsgeschwindigkeit (V_A) ist wahrscheinlich ebenfalls vernachlässigbar. Es konnte gezeigt werden, daß im Gegensatz zur Annahme von IMOTO ⁵⁰⁾ die Viskosität der Monomeren (in cpse, s. Tab. 3) keinen merklichen Einfluß auf den Polymerisationsverlauf hat, d.h. ein durch die Viskosität der Reaktionslösung induzierter Trommsdorff-Effekt ⁵¹⁾ tritt nicht auf. Noch nicht überschaubar ist dagegen der Einfluß der Übertragungsreaktion auf die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit. Die für gesättigte Mercaptale beschriebenen Übertragungskonstanten, sowie besonders der Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven für die Benzylverbindungen machen eine detaillierte Untersuchung der Übertragungsgeschwindigkeiten (V_U) notwendig.

2.5. Einfluß von Polymercaptalen auf röntgenbestrahlte biologische Systeme

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, war ein weiterer Grund zur Untersuchung von Poly-S-vinylverbindungen, die Frage nach dem Einfluß von schwefelhaltigen Makromolekülen auf röntgenbestrahlte biologische Systeme. Diese Aufgabe hängt direkt mit der Möglichkeit zusammen, die Strahlenresistenz lebender Zellen medikamentös zu erhöhen. Über dieses sowohl wissenschaftlich interessante als auch praktisch wichtige Problem sind in den letzten Jahren dementsprechend zahlreiche experimentelle und zusammenfassende Arbeiten erschienen ⁵²⁾.

Der chemische Strahlenschutz befaßt sich vornehmlich mit dem Problem der Inaktivierung reaktiver Gruppen, die bei der Strahleneinwirkung entstehen. Verbindungen, die als prophylaktische Strahlenschutzsubstanzen dienen, zeigen gegenüber Radikalen eine höhere Reaktivität als intrazelluläre Substanzen und können so eventuell konkurrierend in chemische Reaktionen eingreifen ⁵³⁾.

Rein empirisch wurde in den letzten Jahren gefunden, daß die wirksamsten, bisher bekannten, Schutzstoffe die folgende Gruppierung enthalten:



Es handelt sich im Prinzip um 2- oder 3-Mercaptoamine bzw. um Verbindungen, die unter Körperbedingungen amino- und mercaptogruppenhaltige Substanzen liefern ^{54, 55)}. Der größte Nachteil der bisher bekannten Verbindungen ⁵⁵⁾ ist neben ihrer Toxizität ihre relativ kurzfristige Schutzwirkung. Nur wenn sie wenige Minuten vor der Bestrahlung eingegeben werden, erweisen sie sich bei Tierversuchen als wirksam. Als niedermolekulare Verbindungen werden sie vom Körper sehr rasch wieder ausgeschieden bzw. deaktiviert.

Vom Standpunkt der Polymerchemie aus war es nun reizvoll, den niedermolekularen Schutzstoffen entsprechende Makromoleküle aufzubauen. Hierbei interessierten:

- 1.) N- und S-haltige makromolekulare Modellverbindungen mit langen Verweilzeiten im Körper.
- 2.) Makromolekulare Verbindungen, die unter Körperbedingungen langsam und eventuell über längere Zeiten aktive niedermolekulare Schutzstoffe abzuspalten vermögen.

Im Verlauf erster Untersuchungen mit S-Vinylmercaptalen und den entsprechenden Homopolymerisate als Strahlenschutzsubstanzen, erwies es sich als notwendig, wasserlösliche Polymerisate herzustellen. Da die Körperverträglichkeit von Poly-vinyl-pyrrolidon (Periston) gut bekannt ist, wurde als Comonomeres für die Mercaptale N-Vinyl-pyrrolidon gewählt. Bereits bei einem Einbauverhältnis dieser Monomeren von 1:3 in das Copolymerisat konnten auf diesem Wege die gewünschten wasserlöslichen Verbindungen dargestellt werden. Sie wurden viskosimetrisch und analytisch charakterisiert.

Die notwendigen Strahlenschutzuntersuchungen an NMR-1-Mäusen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. W. RÜTHER im Institut für Strahlenbiologie und medizinische Isotopenanwendung der Universität Marburg durchgeführt. ⁴⁾ Die biologisch-medizinischen Untersuchungen und die daraus folgenden weiteren Problemstellungen ⁵⁶⁾ haben sich inzwischen aber so stark von der Thematik der vorliegenden Arbeit entfernt, daß in diesem Zusammenhang die Ergebnisse nur zusammenfassend wiedergegeben werden sollen: (s. Abb. 17)

⁴⁾ Herrn Prof. Dr. Dr. E.H. GRAUL möchte ich für die Möglichkeit danken, diese Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. W. RÜTHER im Institut für Strahlenbiologie und medizinische Isotopenanwendung der Universität Marburg durchführen zu können.

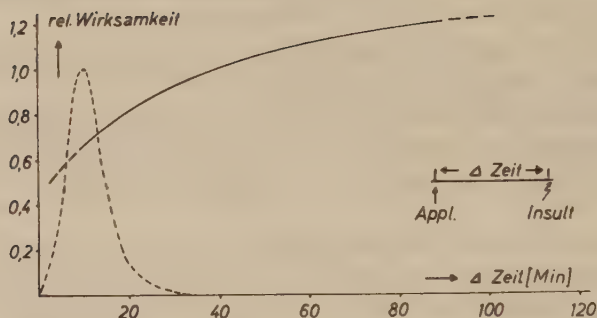


Abbildung 17: Vergleich der Wirkungsverteilung des Strahlenschutzes von Cystein (----) und Pyrrolidon-Mercaptal-Copolymerisat (—) in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz (Δ Zeit) zwischen der Applikation des Schutzstoffes und dem Strahleninsult.

Der theoretisch postulierte Langzeiteffekt konnte bei Versuchen mit einer Zeitdifferenz (Δ Zeit) von 60 Minuten zwischen der i.p.-Injektion und dem Strahleninsult für das N-Vinylpyrrolidon-S-vinyl-S'-äthylmercaptal (3:1) Copolymerisat nachgewiesen werden. Die relative Wirksamkeit des Polymeren ist hierbei mit der bekannter niedermolekularer Schutzstoffe vergleichbar. Auffallend ist außerdem die anomale Absterbefolge der mit polymerem Schutzstoff behandelten Tiere. Das Maximum der Absterbehäufigkeit γ -bestrahlter Mäuse, das normalerweise bei 3 bis 9 Tagen liegt, wird durch makromolekulare Schutzstoffe auf 15 bis 19 Tage erhöht. Dieses deutet auf eine eventuell spezifische Schutzwirksamkeit für Zellsysteme mit hohen Teilungsraten (z.B. gastro-intestinal-Trakt) hin.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Synthese und Charakterisierung der dargestellten Verbindungen

3.1.1. Darstellung der Formaldehyd- β -hydroxy-äthyl-mercaptale (VI)

Umsetzung der α -Chlormethylthioäther mit β -Mercaptoäthanol

In eine alkoholische Lösung von Natrium- β -hydroxyäthylmercaptid wurde bei 5° bis 10° C unter Rühren die entsprechende α -Halogenverbindung im Molverhältnis 2:1,86 langsam zuge-
tropft. Es wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Das gebildete NaCl wurde abgetrennt und mit Äthanol ge-
waschen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rück-
stand i. Vak. unter Stickstoff fraktioniert. Die Hydroxy-
verbindungen waren in allen Fällen farblose bis hellgelbe,
leicht viskose Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch.

Formaldehyd- β -hydroxyäthyl-methylmercaptal

Ansatz: 22,8 g (0,236 Mol) α -Chlormethyl-methylsulfid,
19,9 g (0,254 Mol) Mercaptoäthanol,
5,85g (0,254 Mol) Natrium und 150 ml Äthanol

Ausbeute: 25,4 g (78 %d.Th.); Sdp.₄: 103° C; n_D^{20} = 1,5525

Analyse: ^{+) C₄H₁₀OS₂ (138,3)}

ber.: 34,75 % C; 7,29 % H; 46,39 % S

gef.: 35,15 % C; 7,38 % H; 46,12 % S, Mol.-Gew. 140

Formaldehyd- β -hydroxyäthyl-äthylmercaptal

Ansatz: 36,0 g (0,32 Mol) α -Chlormethyl-äthylsulfid,
26,7 g (0,34 Mol) Mercaptoäthanol,
7,8 g (0,34 Mol) Natrium und 120 ml Äthanol

Ausbeute: 30 g (61 % d. Th.); Sdp.₁: 89° C; n_D^{20} = 1,5406

Analyse: C₅H₁₂OS₂ (152,2)

ber.: 39,43 % C; 7,94 % H; 42,11 % S

gef.: 39,20 % C; 7,74 % H; 42,05 % S, Mol.-Gew. 150
39,45 % C; 7,93 % H; 41,91 % S

^{+) Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim(Ruhr) ausgeführt.}

Formaldehyd-β-hydroxyäthyl-n-propylmercaptal

Ansatz: 60 g (0,482 Mol) α-Chlormethyl-n-propylsulfid,
 40,5 g (0,518 Mol) Mercaptoäthanol,
 11,9 g (0,518 Mol) Natrium und 200 ml Äthanol

Ausbeute: 63 g (73 % d.Th.); Sdp.₁: 98° C; $n_D^{20} = 1,5329$

Analyse: $C_6H_{14}OS_2$ (166,3)

ber.: 43,33 % C; 8,49 % H; 38,56 % S
 gef.: 43,20 % C; 8,59 % H; 38,44 % S, Mol.-Gew. 165
 43,49 % C; 8,50 % H; 38,57 % S, " " 167

Formaldehyd-β-hydroxyäthyl-i-propylmercaptal

Ansatz: 100 g (0,803 Mol) α-Chlormethyl-i-propylsulfid,
 67,5g (0,864 Mol) Mercaptoäthanol,
 20 g (0,864 Mol) Natrium und 300 ml Äthanol

Ausbeute: 108 g (81 % d.Th.); Sdp.₁: 93° C; $n_D^{20} = 1,5292$

Analyse: $C_6H_{14}OS_2$ (166,3)

ber.: 43,33 % C; 8,48 % H; 38,56 % S
 gef.: 43,42 % C; 8,41 % H; 38,45 % S
 43,44 % C; 8,51 % H; 38,67 % S

Formaldehyd-β-hydroxyäthyl-t-butylmercaptal

Ansatz: 13 g (0,094 Mol) α-Chlormethyl-t-butylsulfid
 7,52g (0,096 Mol) Mercaptoäthanol,
 2,5 g (0,108 Mol) Natrium und 80 ml Äthanol

Ausbeute: 19,3 g (11 % d.Th.); Sdp.₃: 118° C; $n_D^{20} = 1,5238$

Analyse: $C_7H_{16}OS_2$ (180,3)

ber.: 46,62 % C; 8,84 % H; 35,56 % S
 gef.: 46,50 % C; 8,74 % H; 35,37 % S, Mol.-Gew. 180

Formaldehyd-β-hydroxyäthyl-phenylmercaptal

Ansatz: 56,5 g (0,356 Mol) α-Chlormethyl-phenylsulfid,
 27,8 g (0,356 Mol) Mercaptoäthanol,
 8,2 g (0,356 Mol) Natrium und 200 ml Äthanol

Ausbeute: 40 g (56 % d.Th.); Sdp._{0,01}: 117° C; $n_D^{20} = 1,6191$

Analyse: $C_9H_{12}OS_2$ (200,3)

ber.: 53,96 % C; 6,04 % H; 32,01 % S
 gef.: 54,01 % C; 5,95 % H; 31,88 % S
 53,86 % C; 6,12 % H; 31,79 % S

3.1.2. Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale (XIII)

Die Formaldehyd-S-vinylmercaptale wurden aus den Formaldehyd- β -hydroxyäthylmercaptalen durch Wasserabspaltung in einer Alkalihydroxydschmelze dargestellt und direkt aus der Schmelze abdestilliert. Ein Gemisch aus feingepulvertem KOH/NaOH (3:1) und den Hydroxyverbindungen im Molverhältnis 2:1 wurde in einem Luftbad mit einem starken Brenner möglichst schnell erhitzt. Bei 110° bis 240° C Badtemperatur und einem Druck von 120 bis 1 Torr destillierten aus der stark schäumenden Schmelze das Wasser und die Vinylverbindung kontinuierlich ab. Das Destillat wurde in einer auf -15° C gekühlten Vorlage aufgefangen und das Wasser zur Abtrennung ausgefroren. Das Rohprodukt wurde über wasserfreiem K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum unter Stickstoff fraktioniert. Alle Monomeren waren farblos und niederviskos. Als Rückstände wurden in einigen Fällen bis zu 20 % der Ausgangsverbindung isoliert.

Formaldehyd-S-vinyl-S'-methylmercaptal

Ansatz: 24 g (0,17 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-äthylverbindung,
14,6 g (0,26 Mol) KOH und
3,5 g (0,087 Mol) NaOH

Ausbeute: 12,43 g (72 % d.Th.); Sdp.₇: 48° C; $n_D^{20} = 1,5565$

Analyse: $C_4H_8S_2$ (120,2)
ber.: 39,96 % C; 6,70 % H; 53,34 % S
gef.: 39,86 % C; 6,70 % H; 53,24 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-äthylmercaptal

Ansatz: 26 g (0,171 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-äthylverbindung
14,5 g (0,257 Mol) KOH und
3,4 g (0,085 Mol) NaOH

Ausbeute: 11,6 g (70 % d.Th.); Sdp.₇ : 60° C; $n_D^{20} = 1,5433$

Analyse: $C_5H_{10}S_2$ (134,3)
ber.: 44,73 % C; 7,50 % H; 47,77 % S
gef.: 44,73 % C; 7,48 % H; 47,59 % S
44,79 % C; 7,35 % H; 47,81 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-n-propylmercaptall

Ansatz: 63 g (0,378 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-
äthylverbindung,
31,8 g (0,567 Mol) KOH und
7,5 g (0,189 Mol) NaOH.

Ausbeute: 33 g (59 % d.Th.); Sdp.₇: 80° C; $n_D^{20} = 1,5326$

Analyse: $C_6H_{12}S_2$ (148,3)

ber.: 48,59 % C; 8,15 % H; 43,25 % S
gef.: 48,64 % C; 8,15 % H; 43,01 % S
48,16 % C; 8,12 % H; 43,25 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-i-propylmercaptall

Ansatz: 54 g (0,324 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-
äthylverbindung,
27,2 g (0,486 Mol) KOH und
6,5 g (0,162 Mol) NaOH

Ausbeute: 28 g (80 % d.Th.); Sdp.₇: 67° C; $n_D^{20} = 1,5297$

Analyse: $C_6H_{12}S_2$ (148,3)

ber.: 48,60 % C; 8,16 % H; 43,24 % S
gef.: 48,47 % C; 7,91 % H; 43,41 % S
48,45 % C; 8,16 % H; 43,43 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-t-butylmercaptall

Ansatz: 19,3 g (0,107 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-
äthylverbindung,
9 g (0,161 Mol) KOH und
2,1 g (0,053 Mol) NaOH

Ausbeute: 7,45 g (43 % d.Th.); Sdp.₃: 64° C; $n_D^{20} = 1,5246$

Analyse: $C_7H_{14}S_2$ (162,3)

ber.: 51,80 % C; 8,69 % H; 39,51 % S
gef.: 51,77 % C; 8,67 % H; 39,32 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-benzylmercaptall

Ansatz: 93,6 g (0,45 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-
äthylverbindung
37,8 g (0,67 Mol) KOH und
9 g (0,22 Mol) NaOH

Ausbeute: 51 g (65 % d.Th.); Sdp._{0,01}: 77° C; $n_D^{20} = 1,6022$

Analyse: $C_{10}H_{12}S_2$ (196,3)

ber.: 61,2 % C; 6,1 % H; 32,7 % S
gef.: 61,9 % C; 6,3 % H; 31,5 % S

Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptall

Ansatz: 30 g (0,16 Mol) der entsprechenden β -Hydroxy-
äthylverbindung,
13,5 g (0,24 Mol) KOH und
3,2 g (0,08 Mol) NaOH

Ausbeute: 20 g (69 % d.Th.); Sdp.₂: 110° C; n_D^{20} = 1,6226

Analyse: $C_9H_{10}S_2$ (182,3)

ber.: 59,29 % C; 5,25 % H; 35,18 % S

gef.: 59,40 % C; 5,53 % H; 35,15 % S

Formaldehyd-S-S'-divinylmercaptall

Ansatz: 51 g (0,30 Mol) Formaldehyd-di(β -hydroxyäthyl)-
mercaptall,
25,5 g (0,45 Mol) KOH und
6,1 g (0,15 Mol) NaOH

Ausbeute: 25 g (63 % d.Th.); Sdp.₃₀: 94° C; n_D^{20} = 1,5702

Analyse: $C_5H_8S_2$ (132,3)

ber.: 45,41 % C; 6,09 % H; 48,49 % S

gef.: 45,05 % C; 6,25 % H; 48,44 % S

45,36 % C; 6,22 % H; 48,38 % S

3.1.3. Umsetzung von Acylperoxiden mit niedermolekularen
und makromolekularen Formaldehyd-mercaptalen

3.1.3.1. Darstellung von niedermolekularen Acyloxi-mercaptalen (XXXVI) und ihre Hydrolyse zu Ameisensäure-S-
alkylthioester (XXXVII)

Formaldehyd-diäthylmercaptall, 24,9 g (0,175 Mol), wurde in 50 ml absolutem Chloroform gelöst und bei 20° C innerhalb 60 Minuten in eine Lösung von 42,4 g (0,175 Mol) Dibenzoylperoxid in 60 ml absolutem Chloroform eingetropft. Die sofort einsetzende, schwach exotherme Reaktion führte zu einer Temperaturerhöhung um 10° C. Die klare Reaktionslösung wurde 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und gegen Ende 60 Minuten auf 50° C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und 11,5 g (54 % d.Th.) Benzoesäure bei 0° C auskristallisiert. Weitere 11 g (51 %) wurden durch Ausschütteln mit einer konzentrierten, wässrigen $NaHCO_3$ -Lösung erhalten. Die Benzoesäure wurde durch Schmelz-

punkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Der erste Destillationsversuch wurde durch größere Mengen Benzoesäure (ca. 5 g) erschwert. Nach zweimaliger Redestillation im Hochvakuum wurde das Formaldehyd-benzoyloxi-diäthylmercaptopal mit 4,6 g (10 % d.Th.) Ausbeute und einem $\text{Kp}_{0,13} : 116^\circ \text{C}$ erhalten (IR-, NMR- und Massenspektren der Verbindung s. Abb. 18, Tab. 18, 19 und 17, exp. Teil und Abb. 7 und 8, allgem. Teil S. 33 und 34).

Analyse: $\text{C}_{12} \text{H}_{16} \text{O}_2 \text{S}_2$ (256,4)
 ber.: 57,8%C; 6,3%H; 24,0%S
 gef.: 56,5%C; 6,3%H; 25,0%S

Tabelle 17: Charakteristische Bruchstücke von Formaldehyd-benzoyloxi-diäthylmercaptopal im Massenspektrometer

Bruchstück	$\frac{m}{e}$	%	Bruchstück	$\frac{m}{e}$	%
$[\text{CH}_2=\text{CH}_2]^+$	28	94		77	17
$^+\text{C}_2\text{H}_5$	29	51		78	87
	39	2	$[\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}=\text{O}]^+$	90	4
	41*	8	$^+\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	105	19
$^+\text{CH}=\text{S}$	45	93	$[\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}=\text{S}]^+$	106*	100
	51	3	$[\text{HO}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$	122	7
$^+\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	61	17	$\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ CH^+	135*	50
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2^+$	75*	23	$\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ CH^+ $\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$		

Amelsensäure— Äthylthioester, der neben der überschüssigen Benzoesäure bei der Hydrolyse der Acyloxiverbindung entsteht, konnte aus den Vorläufen, aus einem Gemisch mit starken Verunreinigungen, in geringem Maße isoliert und IR-, sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. (s. Abb. 18, Tab. 18 und 19 exp. Teil und allgem. Teil Abb. 5, S. 30.)

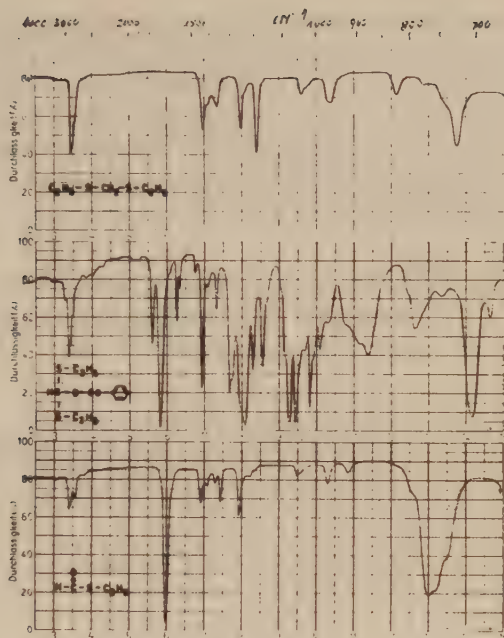


Abbildung 18: Vergleich der IR-Spektren von Formaldehyd-diäthylmercaptal, Formaldehyd-benzoyloxi-diäthylmercaptal und Ameisensäure-äthylthioester

Analog verlief die Umsetzung von Formaldehyd-diäthylmercaptal mit Diacetylperoxid. 97 % der bei der Reaktion entstehenden Essigsäure konnten titriert werden.

Das Formaldehyd-acetyloxi-diäthylmercaptal konnte nur in geringen Mengen in einer Fraktion $Kp_{5.10^{-4}} : 54 - 56^{\circ} C$ mit leichten Verunreinigungen erhalten und IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. (s. Tab. 18 und 19, exp. Teil) Es wurde auch hier der Ameisensäure-äthylthioester gefunden und spektroskopisch nachgewiesen.

Formaldehyd-diisopropylmercaptal wurde analog mit Dibenzoylperoxid umgesetzt. Benzoesäure wurde mit 11,0 % Ausbeute isoliert (Der Überschuß läßt sich aus der auf S. 29, im allgem. Teil, geschilderten Nebenreaktion erklären).

Das Formaldehyd-benzoyloxi-diisopropylmercaptall war nicht rein darzustellen und konnte nur IR-spektroskopisch (s. Tab. 18, exp. Teil) nachgewiesen werden.

Sein Hydrolyseprodukt, Ameisensäure-isopropylthioester, wurde in geringer Ausbeute aus Vorläufen isoliert (IR-Spektrum s. Tab. 18, exp. Teil; NMR-Spektrum s. Tab. 19, exp. Teil und allgem. Teil Abb. 5, S. 30).

Tabelle 18: Charakteristische IR-Banden der Reaktionsprodukte des induzierten Peroxidzerfalls (Wellenzahlen in cm^{-1}).

Polyvinylmercaptale	Acyloxi-Verbindung				Thioester
	CO	-O-CO	CO- 	SO	CO
$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S--C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{BPO}$	1730	1250	710	1045	1660
$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S--C}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{BPO}$	1730	1260	715	1060	1660
$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S--C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{APO}$	1730	1290	—	1045	1660
gesättigte Mercaptale					
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{--S})_2\text{--CH}_2 + \text{BPO}$	1730	1240	710	—	1670
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{--S})_2\text{--CH}_2 + \text{APO}$	1730	1280	—	—	1670
$(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{--S})_2\text{--CH}_2 + \text{BPO}$	1730	1245	710	—	1650

Tabelle 19: Chemische Verschiebung (τ) der Protonen von Reaktionsprodukten des induzierten Peroxidzerfalls.

Acyloximercaptal	τ -Werte (ppm)				
	-CH ₃	-CH ₂	S-CH-S	CO- 	CO-CH ₃
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	8,71	7,24	2,78	2,50 1,91	—
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	8,74	7,31	3,14	—	7,94
Ameisensäure- alkylthioester	τ -Werte (ppm)				
	-CH ₃	-CH ₂	-CH<	-CHO	
$\text{H}-\text{CO}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$	8,70	7,03	—	—	-0,10
$\text{H}-\text{CO}-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	8,61	—	6,20	—	-0,06

3.1.3.2. Darstellung von makromolekularen Acyloxi-mercaptalen (XXXVIII)

Poly-S-vinyl-S'-phenyl-formaldehydmercaptal, 0,336 g (0,0018 Mol), wurde in 2 ml absolutem Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,446 g (0,0018 Mol) Dibenzoylperoxid in 1 ml Chloroform versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden auf 50° C erwärmt, anschließend das Lösungsmittel teilweise abgezogen und der Rückstand aus Äthanol ausgefällt. Um das Polymere von allen niedermolekularen Verunreinigungen abzutrennen, wurde es zweimal in Chloroform gelöst und aus Äthanol ausgefällt.

Das IR-Spektrum des mit Benzoylperoxid umgesetzten Poly-vinylmercaptals wird in Abb. 6, S. 31 im allgem. Teil mit dem IR-Spektrum der Ausgangsverbindung verglichen.

Analog verlief die Umsetzung von Poly-S-vinyl-S'-äthylformaldehydmercaptal mit Dibenzoylperoxid (s. Abb. 19) und von Poly-S-vinyl-S'-phenylformaldehydmercaptal mit Diacetylperoxid (alle IR-Daten s. Tab. 18, S. 68, exp. Teil)

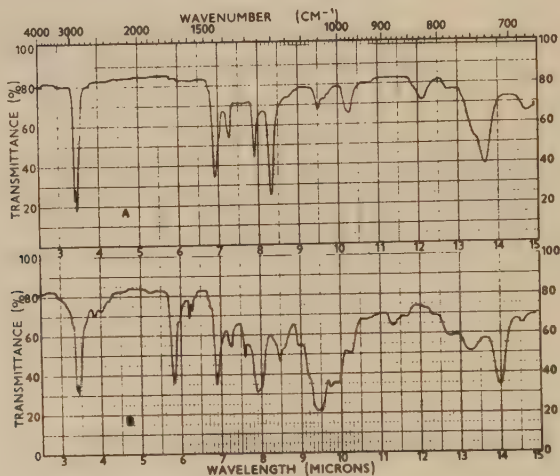


Abbildung 19: Vergleich der Infrarotspektren von Poly-S-vinyl-S'-äthylformaldehydmercaptal (A) vor und (B) nach der Umsetzung mit Dibenzoylperoxid

3.1.4. Oxidation der Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptale zu Poly-S-vinyl-methylendisulfon

Poly-S-vinyl-S'-phenyl-formaldehydmercaptal, 471,7 mg (0,00258 Mol), wurde in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -10° C gekühlt. 1,88 g (0,0103 Mol) Phthalmonopersäure⁶¹⁾, gelöst in 14 ml Äther, wurden in 10 Minuten zugetropft. Die Reaktion war exotherm, die Temperatur wurde auf -5° C gehalten. Nach kurzer Zeit schied sich Phthalsäure ab. Es wurde noch 48 Stunden gerührt und dann vom Lösungsmittel abgezogen. Der weiße Niederschlag wurde mit THF extrahiert, die THF-Lösung eingeeengt und in Methanol gefällt. Das Polymerisat wurde dreimal umgefällt. Es zeigte im IR neben der SO_2 - noch

eine starke SO-Bande.

Zur weiteren Aufoxidation wurde 260 mg Polymerisat in 3 ml Dioxan gelöst und mit 3 ml Acetanhydrid versetzt. Nach Zugabe von 1 ml H_2O_2 (30 %ig) blieb die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Dann wurde noch 10 Stunden auf 70° C erwärmt. Die Lösung wurde eingeeengt, in Methanol ausgefällt und das Polymerisat dreimal umgefällt (Dioxan/Methanol). Nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° C zeigte sich im IR-Spektrum nur noch eine kleine SO-Schulter (s. allgem. Teil S. 36, Abb. 9)

Analyse: $C_9H_{10}O_4S_2$ (246)
ber.: 43,9%C; 4,1% H; 26,0%S;
gef.: 42,6%C; 4,2%H; 24,1%S;

3.1.5. Bestimmung der Übertragungskonstanten (K_{tr}) ²⁹⁾

Die Übertragungskonstanten wurden für Formaldehyd-diäthylmercaptal und Formaldehyd-äthyl-phenylmercaptal bestimmt. Die beiden gesättigten Mercaptale wurden nach einer modifizierten Vorschrift von H. BÖHME ⁵⁷⁾ dargestellt.

Zur Bestimmung der K_{tr} wurde zunächst Styrol allein und dann zusammen mit 3 - 4 verschiedenen Konzentrationen der Mercaptale als Kettenüberträger polymerisiert. Die Ansätze sind in Tab. 20 und 22 zusammengefaßt.

Polymerisationsbedingungen:

1. In Substanz unter Stickstoff
2. Mit 0,5 % AIBN initiiert
3. Polymerisationstemperatur: 70° C
4. 9 - 14 % Umsatz

Die Polymerisate wurden mit Benzol verdünnt, in Methanol ausgefällt, im Vakuumtrockenschrank bei 60° C ein bis zwei Tage getrocknet und die Viskositäten der Proben bestimmt.

Aus den Viskositätswerten $[\eta]$ wurden die Polymerisationsgrade (P_n) der Proben mittels der für unfraktionierte Poly-

styrole geltenden Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung bestimmt.

$$[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot P_n^{0,73}$$

$$\log P_n = 1,3699 \log[\eta] + 2,3363)$$

Die Übertragungskonstanten $K_{\text{Ü}}$ wurden aus diesen Werten nach der folgenden Gleichung ⁵⁸⁾ berechnet:

$$K_{\text{Ü}} = \left(\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_o} \right) \frac{M}{S}$$

S = Mol Lösungsmittel (Mercaptal)
M = Mol Monomeres (Styrol)
 P_o = Polymerisationsgrad des Styrols ohne Kettenüberträger
 P_n = Polymerisationsgrad des Styrols mit Kettenüberträger

Die Auswertung der Meßergebnisse ist in den folgenden Tabellen und Abbildungen zusammengefaßt:

Tabelle 20: Viskositätsmessungen von Polystyrol mit Formaldehyd-diäthylmercaptal als Kettenüberträger

Ansatz (n)	c (g/100 ml)	η spec.	$\frac{\eta \text{ spec}}{c} \left(\frac{100 \text{ ml}}{g} \right)$	$[\eta] \left(\frac{100 \text{ ml}}{g} \right)$
0	2,2675 g (0,022 Mol) Styrol ohne Kettenüberträger			
	1,838	0,794	0,432	
	1,226	0,510	0,416	0,400
	0,920	0,379	0,412	
1	2,2675 g (0,022 Mol) Styrol + 0,535 g (0,004 Mol) Kettenüberträger			
	2,139	0,920	0,430	
	1,428	0,562	0,394	0,350
	0,854	0,315	0,369	
2	2,2675 g (0,022 Mol) Styrol + 0,9618 g (0,007 Mol) Kettenüberträger			
	1,913	0,726	0,380	
	1,276	0,458	0,359	0,339
	0,957	0,338	0,353	
3	2,675 g (0,022 Mol) Styrol + 3,7501 (0,0275 Mol) Kettenüberträger			
	1,949	0,602	0,309	
	1,299	0,388	0,299	0,281
	0,975	0,281	0,288	

Tabelle 21: Bestimmung der Übertragungskonstanten K_U von Formaldehyd-diäthylmercaptan ($[\eta]$ -Werte s.Tab.20)

Ansatz (n)	$\lg[\eta]$	P_n	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^3$	$\frac{M}{S}$	$K_U \cdot 10^4$
0	0,6021-1	452,3	2,211		
1	0,5441-1	376,7	2,655	5,536	24,58
2	0,5302-1	360,5	2,774	3,080	17,34
3	0,4487-1	278,8	3,587	0,790	10,87

$$\bar{K}_U = 17,60 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 22: Viskositätsmessungen von Polystyrol mit Formaldehyd-äthyl-phenylmercaptan als Kettenüberträger

Ansatz (n)	C (g/100 ml)	η spec.	$\frac{\eta \text{ spec}}{C} \left(\frac{100 \text{ ml}}{g} \right)$	$[\eta] \left(\frac{100 \text{ ml}}{g} \right)$
0	2,2675 g (0,022 Mol) Styrol ohne Kettenüberträger			
	1,304	0,751	0,576	
	0,978	0,552	0,565	0,517
	0,782	0,432	0,552	
1	1,7218 g (0,017 Mol) Styrol + 0,3570 g (0,0019 Mol) Kettenüberträger			
	1,114	0,551	0,494	
	0,836	0,407	0,487	0,432
	0,668	0,309	0,463	
2	2,3679 g (0,023 Mol) Styrol + 1,2196 g (0,0066 Mol) Kettenüberträger			
	1,248	0,565	0,453	
	0,936	0,408	0,436	0,375
	0,749	0,318	0,424	
3	2,3879 g (0,023 Mol) Styrol + 1,8383 g (0,0099 Mol) Kettenüberträger			
	1,437	0,533	0,371	
	1,078	0,380	0,353	0,297
	0,862	0,295	0,342	

Tabelle 23: Bestimmung der Übertragungskonstanten K_U von Formaldehyd-S-äthyl-S'-phenylmercaptall ($[\eta]$ -Werte s. Tab. 22)

Ansatz (n)	$\lg[\eta]$	P_n	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^3$	$\frac{M}{S}$	$K_U \cdot 10^4$
0	0,7121-1	643,1	1,555		
1	0,6355-1	502,6	1,990	8,5538	37,122
2	0,5740-1	413,9	2,416	3,4371	29,593
3	0,4728-1	300,8	3,324	0,9973	17,642

$$\bar{K}_U = 28,12 \cdot 10^{-4}$$

3.2. Spektroskopische Charakterisierung der Monomeren und Polymeren

Alle dargestellten Verbindungen wurden IR-, UV-, NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein NaCl-Spektrophotometer 137 von Perkin-Elmer, Überlingen. Die C=C-Valenzschwingungen der Monomeren wurden bei gespreiztem Spektrum gegen den Polystyrol Eichpeak bei 1603^{-1} mit dem Spektrophotometer 221 von Perkin-Elmer gemessen. Die Werte sind in Tab. 4, S. 11, allgem. Teil und exp. Teil Abschnitt 3.1.3., Tab. 18 zusammengefaßt.

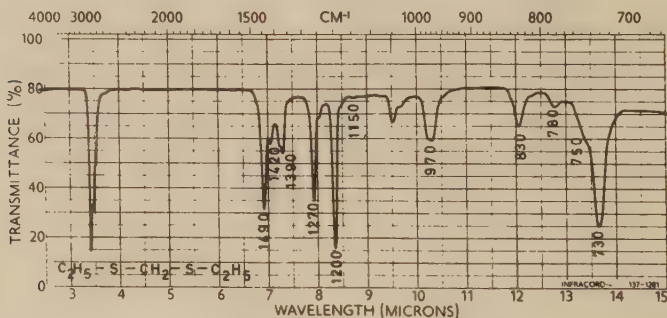


Abbildung 20: Zuordnung der IR-Banden an Hand des Formaldehyd-diäthylmercaptall-Spektrums 10)

Tabelle 24: Zuordnung der IR-Banden an Hand des Formaldehyd-diäthylmercaptal-Spektrums ¹⁰⁾

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingung
1390	-S-CH ₂ -S- bnd	1490 } 1420 }	-CH ₃ bnd
1200	" wag	970	-CH ₃ rck
1150	" twt	1270	-CH ₂ - wag.
830	" rck.	780 } 750 }	-CH ₂ - rck
730	-C-S- str		

Die UV-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer UV-Spektrometer Infrakord Modell 137 UV in 95 %igem Äthanol (Uvasol ^R der Fa. Merck) aufgenommen. Die Werte sind in Tab. 5, S. 14, allgem. Teil zusammengefaßt.

Für die NMR-Spektren wurde ein Analytical NMR-Spektrometer A 60 von Varian Assoc., Palo Alto, Calif., verwendet. Die Monomeren wurden dabei in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Tetramethylsilan als inneren Standard bei 60 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen der -X-CH₂-X- und CH₂=CH-Protonen der Monomeren sind im allgem. Teil Tab. 8, S. 19 zusammengefaßt.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Atlas CH-4-Spektrometer durchgeführt.

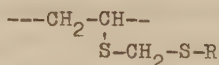
Die Polymeren wurden im Direkteinlaßsystem gemessen. Die Monomeren wurden im Hochtemperatur-Einlaß (HTE) bei 150° C gemessen. Die Werte sind im allgem. Teil Tab. 3, S. 9 und Tab. 12 - 14, S. 40 - 43 zusammengefaßt.

3.3. Polymerisation der Monomeren

3.3.1. Radikalische Polymerisation der S-Vinylmonomeren (XIII) mit Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Initiator

Die frisch destillierten Monomeren wurden mit Stickstoff gespült und mit AIBN als Initiator bei 60° C in Substanz polymerisiert. Die Polymerisationsbedingungen der einzelnen Ansätze sind im allgem. Teil 2.3.1.1., in Tab. 9 zusammengefaßt. Im Laufe der Reaktion verfärbten sich die Polymerisationsansätze von hell- bis dunkelgelb. Die Polymerisationen wurden nach 6 bis 60 Stunden abgebrochen, die Polymerlösungen mit Benzol verdünnt und durch Zusatz von Methanol ausgefällt. Zur Reinigung wurden die Polymeren in Benzol gelöst und aus Methanol umgefällt und die meist farblosen bis hellgelben, zähviskosen Polymerisate 24 bis 48 Stdn. im Vakuumtrockenschrank bei 60° C getrocknet. Die Umsätze betrugen 8 bis 70 %.

Tabelle 25: Analysen der Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptale



R		%C	Ber.		%C	Gef.	
			%H	%S		%H	%S
CH ₃	(C ₄ H ₈ S ₂) _x	39,96	6,70	53,34	40,09	6,65	53,13
C ₂ H ₅	(C ₅ H ₁₀ S ₂) _x	44,73	7,50	47,77	44,74	7,36	47,57
n-C ₃ H ₇	(C ₆ H ₁₂ S ₂) _x	48,59	8,15	43,25	48,63	8,16	43,12
i-C ₃ H ₇	(C ₆ H ₁₂ S ₂) _x	48,60	8,16	43,24	48,47	8,30	43,03
t-C ₄ H ₉	(C ₇ H ₁₄ S ₂) _x	51,81	8,66	39,48	51,73	8,57	39,41
C ₆ H ₅	(C ₉ H ₁₀ S ₂) _x	59,37	5,52	35,40	59,40	5,48	35,02

3.3.2. Viskosimetrische Messungen an Poly-S-vinylmercaptalen

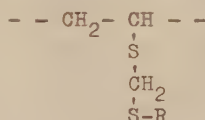
Die Viskositätsmessungen wurden mit einem modifizierten UBBELOHDE-Viskosimeter durchgeführt, bei dem zwischen Vorratsgefäß und Meßkapillare eine Fritte eingeblasen war. Auf diese Weise wurden alle Lösungen direkt vor der Messung nochmals filtriert. Die Durchlaufzeiten (t₀) für Benzol als Lösungs-

mittel betragen 71 Sek. Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei $25^{\circ} \text{C} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ durchgeführt.

Die Ermittlung der Viskositätszahl $[\eta]$ erfolgte durch graphische Extrapolation der η_{sp}/c -Werte (c in g/100 ml) zur Konzentration Null. Es wurden jeweils drei bis fünf Konzentrationen gemessen.

Die Auswertungen der Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 26: Viskositätsmessungen an radikalisch dargestellten Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptalen (Polymerisation in Substanz mit AIBN bei 60°C)



AIBN (Mol-%)	R	c (g/100 ml)	η spez.	η spez/c (100 ml/g)	$[\eta]$ (100 ml/g)
0,35	C_2H_5	1,3273	0,123	0,092	0,088
		0,8849	0,080	0,091	
		0,6636	0,060	0,090	
0,5	C_2H_5	2,1817	0,195	0,089	0,073
		1,4545	0,123	0,085	
		1,0908	0,087	0,080	
0,35	$1\text{-C}_3\text{H}_7$	1,2566	0,121	0,096	0,075
		1,1946	0,115	0,096	
		0,9425	0,078	0,082	
		0,7540	0,067	0,089	
ohne	C_6H_5	1,516	0,173	0,114	0,115
		1,011	0,116	0,115	
		0,758	0,088	0,116	
0,4	C_6H_5	1,1380	0,118	0,104	0,098
		0,9480	0,098	0,103	
		0,7112	0,073	0,103	
		0,6322	0,065	0,102	
		0,5690	0,058	0,101	
1,4	C_6H_5	0,5433	0,042	0,077	0,072
		0,4657	0,035	0,075	
		0,4075	0,031	0,076	
		0,3622	0,027	0,073	

Tabelle 27: Viskositätsmessungen an kationisch dargestellten Poly-S-vinyl-formaldehydmercaptalen (Polymerisation in Toluol (66 %) mit BF_3 -Ätherat bei 25°C)

AIBN (Mol %)	R	c (g/100 ml)	$\eta_{\text{spez.}}$	$\eta_{\text{spez/c}}$ (100 ml/g)	$[\eta]$ (100 ml/g)
0,7	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	3,3020	0,075	0,0228	0,0226
		2,5682	0,058	0,0224	
		2,1013	0,048	0,0228	
		1,7780	0,040	0,0225	
0,7	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	2,7228	0,062	0,0227	0,0220
		2,1190	0,048	0,0226	
		1,7320	0,039	0,0225	
		1,4660	0,033	0,0224	
0,7	C_6H_5	3,2624	0,085	0,0260	0,0210
		2,5374	0,063	0,0249	
		1,7567	0,042	0,0237	

3.3.3. Osmotische Molekulargewichtsbestimmung von Poly-S-vinylmercaptalen

Für die Messungen wurde ein HELLFRITZ-Osmometer (Hellma & Co., Mühlheim/Baden) mit Ultra-Cella feinst Membrane verwendet. Lösungsmittel war Benzol, die Meßtemperatur lag bei $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Die Einwaagen wurden so gewählt, daß die Steighöhen über 1 cm lagen. Der Kapillarenstand wurde zur Probe auf Diffusion mehrere Stunden beobachtet, er blieb während dieser Zeit konstant. Es wurden 3 - 4 Konzentrationen gemessen. Das Molekulargewicht wurde durch graphische Extrapolation von p/c auf $(p/c)_0$ nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung berechnet. Die Auswertung der Meßergebnisse ist in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 28: Osmotische Messung von Poly-S-vinyl-S'-äthyl-formaldehydmercaptal (Polymerisation in Substanz mit AIBN bei 60°C . 0,35 Mol-% AIBN als Initiator)

c (g/l)	h (cm)	p 10^3 (Atm)	p/c 10^3 (Atm) · l/g)	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	$\bar{M}$
1,3725	2,51	2,136	1,556	1,54	15 800
1,0558	1,75	1,489	1,410		
0,915	1,80	1,532	1,674		

Tabelle 29: Osmotische Messungen an Poly-S-vinyl-S'-phenyl-formaldehydmercaptale (Polymerisation in Substanz mit AIBN bei 60° C)

c (g/l)	h (cm)	$p \cdot 10^3$ (Atm)	$p/c \cdot 10^3$ (Atm·l/g)	$\lim_{c \rightarrow 0} p/c \cdot 10^3$	$\bar{M}$
ohne Initiator					
1,516	4,82	4,09	2,700	1,05	23 000
1,050	2,68	2,28	2,172		
0,840	1,95	1,975			
0,4 Mol-% AIBN					
1,1003	1,99	1,692	1,538	0,91	27 000
1,0269	1,55	1,319	1,284		
0,9627	1,66	1,412	1,466		

3.3.4. Kationisch intilierte Polymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale (XIII)

Es wurde unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Die frisch destillierten Monomeren waren über Molekularsieben getrocknet. Sie wurden in allen Fällen im Verhältnis 1:2 mit Toluol verdünnt und mit 0,7 Mol % BF_3 -Ätherat bei 25° C polymerisiert. Als Reaktionsgefäße dienten Langkölbchen von 10 - 15 ml Inhalt. Sie wurden bei 300° C ausgeheizt. Das absolut trockene Toluol wurde in die noch warmen Kölbchen destilliert. Die Kölbchen wurden mit Gummikappen fest verschlossen. Das BF_3 -Ätherat und die Monomeren wurden mit einer Spritze durch die Gummikappe dem Lösungsmittel zugesetzt. Die Reaktion wurde durch Methanol/Pyridin abgebrochen. Die Lösungsmittel wurden abgezogen und das Polymerisat in Methanol ausgefällt. Nach zweimaligem Umfällen wurde das Polymere 2 Tage bei 60° C im Vakuum getrocknet. Die einzelnen Ansätze sind im allgem. Teil Tab. 11, S. 35 zusammengefaßt.

3.4. Kinetische Messungen

3.4.1. Copolymerisation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale mit Styrol

Styrol wurde zweimal über eine Kolonne destilliert (Sdp.: $44^{\circ}\text{C}/14\text{ mm}$) und eine Mittelfraktion verwendet. Die S-Vinylmercaptale (XIVa, XVIIa, XIXa) wurden unter Stickstoff über eine Kolonne fraktioniert. Die Monomeren wurden mit 0,5 Mol % Initiator in Substanz polymerisiert. Die Polymerisationstemperatur betrug $60 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Alle Polymerisationen wurden in Dilatometern durchgeführt und nach Umsätzen von 5 - 7 % abgebrochen (s. Tab. 30 - 32). Die Copolymerproben wurden zur Reinigung zweimal in Benzol gelöst und aus Methanol ausgefällt und anschließend 3 Tage bei $40^{\circ}\text{C}/2\text{ mm Hg}$ getrocknet.

Die Einbauverhältnisse der Monomeren wurden durch analytische Schwefelbestimmung ermittelt. Die in Tab. 30 - 32 zusammengefaßten Schwefelwerte sind Mittelwerte aus zwei Analysen.

Die Tabellen enthalten außerdem in der letzten Spalte die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) der einzelnen Ansätze. Für alle drei Vinylmercaptale nehmen mit abnehmendem Gehalt an Styrol im Monomergemisch auch die V_p -Werte ab.

Die zu Tabelle 30, 31 und 32 gehörenden Kurven der Copolymerzusammensetzung geben die Abb. 21, 22 und 23 im exp. Teil wieder.

Tabelle 30: Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-S'-methylmercaptal (M_1) mit Styrol (M_2)
(a), b) s. Tab. 31)

M_1/M_2	Umsatz (%)	% S a)	m_2/m_1	V_p b) [Mol/l · sec]
0,137	6,1	2,01	29,48	$1,76 \cdot 10^{-4}$
0,204	6,0	2,87	20,26	$1,45 \cdot 10^{-4}$
0,359	6,1	4,57	12,32	$1,54 \cdot 10^{-4}$
0,941	5,9	10,57	4,66	$1,34 \cdot 10^{-4}$
1,321	6,8	17,14	2,44	$1,23 \cdot 10^{-4}$
1,925	7,3	17,96	2,27	$1,32 \cdot 10^{-4}$
3,134	6,2	25,08	1,30	$0,94 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 31: Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptopal (M_1) mit Styrol (M_2)

M_1/M_2	Umsatz (%)	% S ^{a)}	m_2/m_1	V_p ^{b)} [Mol/l · sec]
0,093	6,4	1,27	46,87	$1,47 \cdot 10^{-4}$
0,140	6,5	1,60	36,94	$1,44 \cdot 10^{-4}$
0,229	6,1	2,83	20,30	$1,38 \cdot 10^{-4}$
0,542	5,7	5,87	9,06	$1,10 \cdot 10^{-4}$
0,698	5,8	7,74	6,26	$1,04 \cdot 10^{-4}$
0,968	5,1	10,01	4,72	$0,90 \cdot 10^{-4}$
2,674	5,2	19,92	1,67	$0,67 \cdot 10^{-4}$

- a) Mittelwerte aus zwei Analysen
b) Die Molgewichte für die einzelnen Copolymeren wurden aus $m_1 + m_2 = 1$ und den jeweiligen Einbauverhältnissen m_2/m_1 berechnet.

Tabelle 32: Copolymerisation von Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptopal (M_1) mit Styrol (M_2)
(a), b), s. Tab. 31)

M_1/M_2	Umsatz (%)	% S ^{a)}	m_2/m_1	V_p ^{b)} [Mol/l · sec]
0,103	6,7	1,26	46,91	$1,64 \cdot 10^{-4}$
0,212	6,3	2,71	20,32	$1,64 \cdot 10^{-4}$
0,664	6,3	7,77	6,17	$1,47 \cdot 10^{-4}$
1,407	5,9	13,26	2,89	$1,18 \cdot 10^{-4}$
2,075	7,1	16,52	1,98	$1,17 \cdot 10^{-4}$
3,231	—	20,30	1,28	—

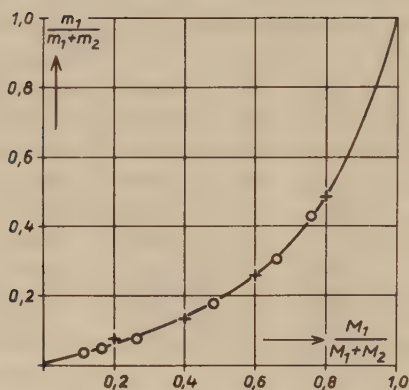


Abbildung 21: Zusammensetzung des Copolymerisates aus Formaldehyd-S-vinyl-S'-methylmercaptal (XIVa) und Styrol (M_2) (+ berechnet, o gefunden)

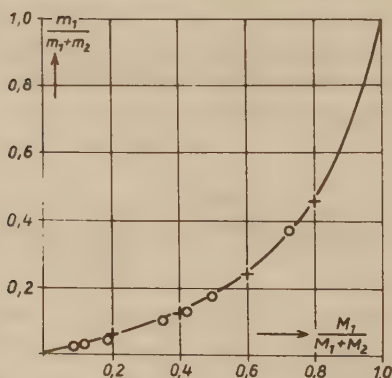


Abbildung 22: Zusammensetzung des Copolymerisates aus Formaldehyd-S-vinyl-S'-isopropylmercaptal (XVIIa) und Styrol (M_2) (+ berechnet, o gefunden)

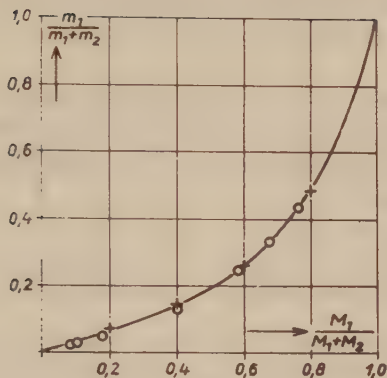


Abbildung 23: Zusammensetzung des Copolymerisates aus Formaldehyd-S-vinyl-S'-phenylmercaptal (XIXa) und Styrol (M_2) (+ berechnet, o gefunden)

3.4.2. Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (V_p)

3.4.2.1. Polymerisationsbedingungen

Zur Ermittlung der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) wurden die S-Vinylmercaptale und Styrol als Vergleichssubstanz unter den folgenden Standardbedingungen polymerisiert:

- 1.) Polymerisation in Substanz
- 2.) Sauerstoffreies Arbeiten in Stickstoffatmosphäre
- 3.) Initiatorkonzentration: 0,35 Mol % AIBN
- 4.) Polymerisationstemperatur: $60^\circ \text{C} \pm 0,02^\circ \text{C}$
- 5.) Umsätze: 5 - 10 %

3.4.2.2. Polymerisationsdilatometer

Zur Ermittlung der Zeit-Umsatz-Kurven wurden die Polymerisationen in Dilatometern durchgeführt. Diese ermöglichen eine zeitliche Verfolgung der Reaktion durch die Messung der Volumenkontraktion ⁴¹⁾. Es wurden modifizierte Dilatometer nach

SCHULZ, HENRICI und HENRICI - OLIVE ⁴²⁾ mit 1,3 - 2,4 ml Inhalt und eingeschliffenen, graduierten Meßkapillaren von 0,05 - 0,1 ml verwendet.

Da die Polymerisationen unter striktem Sauerstoffausschluß durchgeführt werden mußten, wurden die Monomeren kurz vor der Reaktion entgast und unter Stickstoffatmosphäre in die Dilatometer eingefüllt.

3.4.2.3. Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte wurde für alle Monomerguppen mehrmals überprüft. Als Beispiel sind im Abschnitt 2.4.2. S. 49, Abb. 12 die Vergleichswerte für zwei S-Vinylmercaptale wiedergegeben. Denselben Zweck dienten auch Vergleichsmessungen mit Styrol zu Beginn und am Ende der Meßreihen. Hiermit wurde gleichzeitig die Konstanz der Initiatorlösung bestätigt.

3.4.2.4. Ermittlung der Polymerisationsumsätze

Bei Vinylpolymerisationen ist, unabhängig von den Polymerisationsbedingungen, der Umsatz direkt proportional der Kontraktion ⁴¹⁾. Das Verhältnis der Kontraktion zum Umsatz wurde aus der Endkontraktion und den Endumsätzen bestimmt.

Die für Styrol ermittelten Kontraktionswerte von 0,1765 (0,1773) % pro 1 % Umsatz stimmen mit dem mehrfach bestätigten Literaturwert von 0,1770 % Kontraktion pro 1 % Umsatz sehr gut überein ⁵⁹⁾.

In den folgenden Tabellen wird ein Teil der Meßergebnisse der Dilatometerpolymerisationen der S-Vinylverbindungen wiedergegeben. Die Werte entsprechen den in der Abb. 15, Abschn. 2.4.3., S. 52 zusammengefaßten Zeit-Umsatz-Kurven.

3.4.2.5. Polymerisation der S-Vinylmercaptale (XIII)

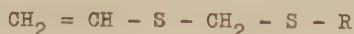


Tabelle 33: R = -CH₃

Zeit (Min)	Kontrakt. ⁺⁾ (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
11	0.13	0.45
15	0.19	0.75
22	0.30	1.15
27	0.49	1.80
33	0.60	2.20
39	0.74	2.70
46	0.85	3.10
53	0.98	3.60
63	1.14	4.15
79	1.43	5.20
91	1.62	5.90
104	1.87	6.75
113	2.00	7.20
120	2.12	7.65
139	2.42	8.70
147	2.55	9.20
159	2.73	9.85
168	2.89	10.40
180	3.01	10.85
186	3.06	11.00
215	3.56	12.70 ++)

Tabelle 34: R = -CH₃

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
6	0.09	0.35
9	0.17	0.35
14	0.24	0.95
16	0.29	1.10
17	0.31	1.20
20	0.36	1.35
22	0.40	1.50
23	0.42	1.60
28	0.49	1.80
31	0.55	2.00
32	0.57	2.10
38	0.69	2.50
45	0.80	2.90
52	0.94	3.44
58	1.03	3.75
96	1.72	6.20
105	1.86	6.70
125	2.17	7.80

Dil.Vol.^{o)}: 1.17 ml

Ausbeute: 0.185 g

V_p: 1.06·10⁻⁴
(Mol/l·sec)

Dil.Vol.: 1,17 ml

V_p: 1.06·10⁻⁴
(Mol/l·sec)

Versuch abgebrochen, da die Werte die Reproduzierbarkeit der Messung in Tab.33 bestätigen.

o) Dilatometervolumen

+) Alle in der Spalte "Kontraktion" aufgeführten Werte sind auf das Dilatometervolumen 1.293 ml umgerechnet.

++) Beziehung zur Bestimmung des Endumsatzes:

$$\text{Umsatz}_{\text{End}} = \frac{(\text{Ausbeute/Mol.Gew.}) \cdot \text{Liter}}{\text{Dilatometervolumen}}$$

Tabelle 35: R = $-C_2H_5$

Zeit	Kontrakt.	Umsatz
(Min)	(ml)·10 ²	(Mol/l)·10

1	0.03	0.15
5	0.07	0.30
10	0.12	0.55
22	0.25	1.10
35	0.37	1.75
49	0.50	2.30
62	0.62	2.85
72	0.72	3.30
83	0.81	3.75
94	0.91	4.20
103	0.98	4.50
112	1.06	4.90
123	1.15	5.30
132	1.22	5.65
144	1.32	6.10
155	1.42	6.50
168	1.52	7.00
196	1.72	7.90
214	1.85	8.55

Dil.Vol.: 1.286 ml
 Ausbeute: 0.137 g
 V_p : $0.69 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

Tabelle 36: R = $n-C_3H_7$

Zeit	Kontrakt.	Umsatz
(Min)	(ml)·10 ²	(Mol/l)·10

13	0.09	0.30
19	0.14	0.50
29	0.26	0.90
35	0.31	1.05
49	0.46	1.60
53	0.49	1.75
69	0.63	2.25
74	0.69	2.50
79	0.73	2.60
100	0.92	3.25
106	0.97	3.45
111	1.01	3.60
123	1.11	3.90
138	1.24	4.40
148	1.32	4.70
172	1.52	5.40
187	1.64	5.80
210	1.83	6.50
220	1.90	6.75
255	2.17	7.70
662	4.61	17.00

Dil.Vol.: 1.293 ml
 Ausbeute: 0.320 g
 V_p : $0.53 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec.)

Tabelle 37: $R = i - C_3H_7$

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
4	0.04	0.05
8	0.06	0.11
18	0.13	0.24
25	0.16	0.34
37	0.23	0.51
54	0.31	0.75
64	0.36	0.88
90	0.48	0.99
110	0.59	1.52
123	0.66	1.70
210	1.08	3.44

Tabelle 38: $R = t - C_4H_9$

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
15	0.03	0.09
31	0.05	0.12
57	0.07	0.18
78	0.10	0.25
109	0.17	0.41
135	0.22	0.53
174	0.31	0.75
199	0.35	0.84
223	0.41	0.97
258	0.46	1.15
292	0.53	1.38
313	0.57	1.42
327	0.60	1.47

Dil.Vol.: 1.197 ml
 Ausbeute: 0.061 g
 $v_p:$ $0.23 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

Dil.Vol.: 1.293 ml
 Ausbeute: 0,031 g
 $v_p:$ $0,07 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

Tabelle 39: R = $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
13	0.02	0.14
27	0.03	0.20
43	0.04	0.28
65	0.05	0.35
81	0.06	0.42
103	0.07	0.50
121	0.08	0.59
136	0.09	0.65
153	0.10	0.72
173	0.11	0.80
190	0.12	0.88
228	0.15	1.02
250	0.16	1.10
266	0.17	1.18
395	0.25	1.78

Dil.Vol.: 1.286 ml
 Ausbeute: 0.0292 g
 V_p : $0.06 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec.)

Tabelle 40: R = C_6H_5

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
5	0.03	0.15
7	0.04	0.22
10	0.08	0.35
15	0.13	0.65
20	0.20	0.95
28	0.26	1.30
32	0.31	1.50
36	0.35	1.70
45	0.43	2.05
54	0.51	2.45
60	0.55	2.60
72	0.67	3.20
77	0.74	3.50
85	0.80	3.80
90	0.85	4.05
103	0.97	4.60
110	1.02	4.75
123	1.13	5.35
134	1.22	5.80
147	1.34	6.35
150	1.38	6.64

Dil.Vol.: 1.178 ml
 Ausbeute: 0.137 g
 V_p : $0.77 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

Tabelle 41: R = C_6H_5

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
9	0.05	0.25
17	0.13	0.65
29	0.26	1.25
39	0.36	1.70
47	0.44	2.10
54	0.50	2.40
66	0.61	2.90
70	0.65	3.10
89	0.82	3.90
96	0.89	4.20
106	0.97	4.60
114	1.03	4.90
134	1.20	5.70
140	1.27	6.00
156	1.39	6.60
182	1.59	7.50
190	1.65	7.80
211	1.82	8.60
223	1.90	9.00
266	2.23	10.50
301	2.45	11.60

Tabelle 42: R = $CH=CH_2$

Zeit (Min)	Kontrakt. (ml)·10 ²	Umsatz (Mol/l)·10
4	0.22	0.85
8	0.50	1.90
9	0.65	2.50
13	0.94	3.60
14	1.08	4.15
16	1.23	4.70
18	1.37	5.25
19	1.52	5.70
21	1.64	6.25
22	1.80	6.85
24	1.93	7.30
28	2.34	8.90
31	2.64	10.06
33	2.78	10.55
38	3.41	12.95
45	4.03	15.25
49	4.51	17.00
51	4.69	17.70
54	4.99	18.80
59	5.50	20.75
60	5.61	21.10

Dil.Vol.: 1.293 ml
 Ausbeute: 0.273 g
 V_p : $0.77 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

Dil.Vol.: 2.37 ml
 Ausbeute: 0.663 g
 V_p : $5.67 \cdot 10^{-4}$
 (Mol/l·sec)

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden S-Vinyllderivate des Formaldehyds dargestellt und das Reaktionsverhalten der Monomeren und Polymeren im Zusammenhang mit ihrer Struktur untersucht.

- 1) α -C-Halogenthioäther wurden mit β -Hydroxyäthylmercaptiden zu Formaldehyd- β -hydroxyäthylmercaptalen umgesetzt. Hieraus erhält man durch Wasserabspaltung die Formaldehyd-S-vinylmercaptale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$), die analytisch und massenspektroskopisch charakterisiert wurden.
- 2) Der Einfluß der Substituenten (R) auf die spektroskopischen Eigenschaften der Monomeren wurde mit Hilfe der IR-Valenzschwingungen ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{S}$), sowie der chemischen Verschiebungen (τ) der Vinyl- und Methylenprotonen untersucht. Er ist relativ gering. Diskutierbare Differenzen treten für die untersuchte Monomergruppe lediglich bei den τ -Werten der Methylengruppen und bei den $\log-\epsilon$ -Werten, UV-spektroskopischer Messungen, auf.
- 3) Die Monomeren ließen sich radikalisch mit Azoisobuttersäurenitril glatt polymerisieren, da die im Wachstumschritt gebildeten Polymerradikale durch eine mögliche Oktetterweiterung des Schwefels stabilisiert sind. Die Molekulargewichte der Polymeren sind mit Werten um 20 000 von der Initiatorkonzentration nahezu unabhängig. Dies wurde auf die Reaktionsfähigkeit der $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ Gruppe gegenüber Radikalen zurückgeführt, die durch Übertragungskonstanten (K_{ij}) von ca. $20 \cdot 10^{-4}$ für gesättigte Mercaptale bestätigt wurde.

Acylperoxide wirkten nicht als Initiator für die ungesättigten Mercaptale. Die $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ Gruppe bedingte einen induzierten Peroxidzerfall unter bevorzugter Bildung von Benzoesäure und Acyloximercaptalen, die durch Modellver-

versuche mit niedermolekularen und makromolekularen Mercaptalen isoliert und nachgewiesen werden konnten.

Durch den + M-Effekt des Schwefels in Konjugation zur Vinylgruppe waren die S-Vinylmercaptale auch kationisch (BF_3 -Ätherat) gut polymerisierbar. Analog zu den radikalischen Polymerisationsversuchen erwiesen sich auch hierbei die Umsätze als stark substituentenabhängig.

- 4) Massenspektroskopische Untersuchungen von Poly-S-vinylmercaptalen ergaben einen Einblick in die pyrolytischen Abbaureaktionen der Polymeren. Bei vergleichenden Untersuchungen von radikalisch und kationisch dargestellten Polymerisaten ließen sich die beim radikalischen Polymerisat auftretenden, charakteristischen m/e -Werte 153, 154, 109 und 110 den postulierten Kettenübertragungsstrukturen zuordnen.
- 5) Der Substituenteneinfluß auf das Reaktionsverhalten der Monomeren wurde durch kinetische Messungen der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten (V_p) und Bestimmung der Copolymerisationsparameter untersucht. Die eindeutigen Unterschiede der V_p -Werte wurden vorwiegend auf eine induktive Beeinflussung der Doppelbindungspolarität zurückgeführt. Dies ließ sich durch den linearen Zusammenhang zwischen den Bruttogeschwindigkeitskonstanten (k_p) und den Taft'schen σ^* -Werten bestätigen. Die für die radikalisch initiierte Polymerisation ermittelte Reaktionskonstante beträgt 0,72.

Damit erweist sich für die untersuchte Monomergruppe die Polymerisationskinetik als einfache und empfindliche Methode, die Struktureinflüsse auch relativ entfernt stehender Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Vinylgruppen quantitativ zu erfassen.

- 6) In einem Anhang zur Arbeit wurde der Einfluß von Mono- und Poly-S-vinylmercaptalen auf röntgenbestrahlte biologische Systeme kurz zusammengefaßt. Wasserlösliche

Copolymere haben sich in Tierversuchen als langfristig wirksame Schutzstoffe gegen ionisierende Strahlen erwiesen.

5.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) M. Schmidt, Sulfur Polymers in F.G.H. Stone, W.A.G. Graham, Inorganic Polymers, Academic Press, New York, London 1962, S. 98 ff
- 2) E.S.G. Barron, Advances in Enzymology, Interscience Publishers Inc., New York 1951, Bd. II, S. 232 ff
- 3) C.G. Overberger, V. Bonsignore, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 5431
C.G. Overberger, A. Lebovits, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 4792
C.G. Overberger, H. Bilech, R.G. Nickerson, J. Polymer. Sci. 27 (1958), 381
- 4) H. Ringsdorf, B. Avchen, C.G. Overberger, Angew. Chem. 75 (1963) 379
C.G. Overberger, H. Ringsdorf, B. Avchen, J. Org. Chemistry 30 (1965) 232
- 5) C.C. Price, J. Zomlefer, J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 14, W. Reppe, Liebigs. Ann. Chem. 601 (1955) 81.
- 6) C.C. Price, S. Oae, Sulfur Bonding, The Ronald Press Company, New York 1962, S. 27
- 7) W. Reppe, Experientia 5, (1949) 93
H. Hopff, B. Mahlethaler, Kunststoffe 4 (1957) 257
- 8) C.G. Overberger, J.J. Ferraro, F.W. Ortung, J. Org. Chem. 27 (1962) 3539
C.G. Overberger, K.H. Burg, W.H. Daly, J. Amer. Chem. Soc. 87 (1965) 4125
- 9) H. Ringsdorf, C.G. Overberger, Makrom. Chem. 43-46, 418 (1961)
C.G. Overberger, H. Ringsdorf, N. Weinshenker, J. Org. Chem. 27, 4331 (1962)
H. Ringsdorf, N. Weinshenker, C.G. Overberger, Makromolek. Chem. 64, 126 (1963)
- 10) H. Böhme, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1610 (1936)
D. Welti, D. Whittaker, J. Chem. Soc. 1962 (848), 4372
E.A. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. Chem. Soc. 71, 84, (1949)
- 11) H. Ringsdorf, C.G. Overberger, J. Polym. Sci. 61, 11, (1962)
S.G. Matsuyan, A.A. Saakyan, Vysokomolekulyaruyye Soedineniya 3, 1754 (1961)
- 12) M. Kinoshita, M. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 2454 (1965)
M. Imoto, M. Kinoshita, U. Nishigaki, Makrom. Chem. 86, 217 (1965), Makrom. Chem. 94, 238 (1966)

- 13) T. Otsu, T. Ito u. M. Imoto, Polymer Letters 3, 113 (1965)
4, 81 (1966), J. Polymer Sci. A-1, 4, 733 (1966)
- 14) Z.M. Bacq, Chemical Protection against ionizing
Radiation, Springfield USA, 1965
- 15) J.C.H. Hwa, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3604 (1959)
- 16) H. Böhme, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1610 (1936)
- 17) F.N. Woodward, J. Chem. Soc. 1948, 35, 38 44
- 18) H.A. Staab, Einführung in die theoretische Organische
Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 276
L.J. Bellamy, The IR-Spektren of Complex Organic
Molecules, J. Wiley, New York 1958
H.L. McMurry u. V. Thornton, Anal.Chem. 24, 313 (1952)
N. Sheppard u. D.M. Simpson, Quart.Rev. 6, 1 (1952)
7, 19 (1953)
- 19) R. Kroker, Doktorarbeit, Marburg, 1968
- 20) A.G. Heisler, Diplom-Arbeit, Marburg, 1966
- 21) H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in
der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 1965
- 22) J.D. Roberts, Nuclear magnetic Resonance Applications
to Organic Chemistry, McGraw Hill, New York, 1959
- 23) U. Beyer, Doktorarbeit, Marburg, 1967
- 24) H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in
der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, 146(1965)
G.S. Reddy u. J.H. Goldstein, J. Amer. Chem. Soc. 83,
1300, 2045, (1961); J. Chem.Physics 34, 2136 (1961)
T. Schaefer u. W.G. Schneider, Canad. J. Chem. 38,
2066 (1960)
- 25) W. Brügel, T. Ankel u. F. Krückeberg, Z. Elektrochem.
64, 1121 (1960)
- 26) T. Schaefer, Canad.J.Chem. 40, (1962)
- 27) S. Castellano u. J.S. Waugh, J.chem.Physics 37, 1951
(1962)
- 28) C.C. Price u. J. Zomlefer, J. Amer.Chem. Soc. 72,
14 (1950)
E.A. Fehnel u. M. Carmack, J.Amer.Chem.Soc. 71,
84, 231 (1949)
- 29) F.R. Mayo, J.Amer.Chem.Soc. 65, 2324 (1943)
- 30) R.H. Gregg u. F.R. Mayo, Disc.Faraday Soc. 2, 328 (1947)

- 31) G.M. Burnett, Mechanism of Polymer Reactions, Interscience Publishers Ltd., New York, London 1954, High Polym. III, S. 55-56
J.C. Bevington, Radical Polymerization, Academic Press, London, New York 1961, S. 12 ff
- 32) L. Horner, E. Jürgens, Liebigs Ann.Chem. 602, 135(1957)
- 33) H. Diefenbach, Doktorarbeit, Marburg, 1967
- 34) H.R. Schüddemage, D.O. Hummel, Kolloid-Z. und Z.f.Polymere, 210, 103 - 111 (1966)
- 35) G.G. Wanless, J.P. Kennedy, Polymer 6, 111 (1965)
- 36) T. Alfrey, jr., C.C. Price, J. Polymer Sci. 2, 101 (1947)
- 37) T. Otso, T. Ito, M. Imoto, J. Polymer Sci. B 3, 113 (1965) J. Polymer Sci. A 1, 733 (1966)
M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makrom.Chem. 94, 238 (1966)
- 38) F.R. Mayo, F.M. Lewis, J. Amer.Chem. Soc. 66, 1595 (1944)
- 39) C.C. Price, S. Oae, Sulfur bonding, Ronald Press, N.Y. 1962
J.F. Arens, in: N. Kharasch, Organic Sulfur compounds, S. 257 (New York 1961)
E.A. Fehnel, M. Garmack, J. Amer. Chem. Soc. 71, 84 (1949)
- 40) K. Gollmer, H. Ringsdorf, Kolloid-Z. u. Z.f.Polymere 216-217, 325-329 (1967)
- 41) M.F. Shostakowskii, E.N. Prileshaeva, V.M. Karavaeva, Vysokomol. Soedin. 1, 582 (1959)
L. Kùchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag, Berlin, 1951, S. 34
- 42) G.V. Schulz, G. Henrici, S. Olivé, Z.Elektrochem. 60, 303 (1956)
- 43) M. Bodenstein, S.C. Lind, Z.physik.Chem. 57, 168 (1907)
M. Polanyi, Z.Elektrochem. 26, 50 (1920)
- 44) J.C. Bevington, B.W. Malpass, Trans.Faraday Soc. 60, 1268 (1964)
C.G. Overberger, E. Sarlo, J. Polymer Sci. A 2, 1017 (1964)
- 45) J.F. Jones, J.Polymer Sci. 33, 15 (1958)
H. Ringsdorf, C.G. Overberger, J. Polymer Sci. 61, 11 (1962)

- 46) L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw Hill Inc. New York 1940, 69, 184
H.H. Jaffé, Chem.Review, 53, 191 (1953)
R.W. Taft jr., in: M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley Inc., New York 1956, 556
J.D. Roberts, W.T. Moreland, J.Amer.Chem.Soc. 75, 2167 (1953)
R.W. Taft jr., J. Chem.Physics 26, 93 (1957)
R.W. Taft jr., I.G. Lewis, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2436 (1958), 81, 5343 (1959)
- 47) C. Walling, E.R. Briggs, K.B. Wolfstirn, F.R. Mayo, J.Amer.Chem.Soc. 70, 1537 (1948)
- 48) M. Imoto, M. Kinoshita, M. Nishigaki, Makrom.Chem. 86, 217 (1965)
- 49) F.M. Lewis, M.S. Matheson, J.Amer.Chem.Soc. 71, 747 (1949)
C.G. Overberger, H.S. Shalit, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2661 (1949)
- 50) T. Otsu, T. Ito, M. Imoto, J.Polymer.Sci. A 2, 2901 (1964)
- 51) E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, Makrom. Chem. 1, 169 (1947)
- 52) V.S. Balabukha, Chemical Protection of Body against ionizing Radiation, London 1963
M. Ebert, A. Howard, Radiation Effects in Physics, Chemistry and Biology, Amsterdam 1963
H. Langendorff, Atomwirtschaft 2, 132 (1957)
E. Magdon, Strahlentherapie 122, 103 (1963)
- 53) G. Barth, W. Frik, Strahlenschutzprobleme in ärztlicher Sicht in: K.Fr. Bauer, Medizinische Grundlagenforschung, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960
- 54) A. Kaluszyner, Rad. Res. 14, 23 (1961)
- 55) E.R. Atkinson, A.D. Little, Anti-Radiation Drug Development Program, Walter Reed Army Institute of Research, Washington 1960, 1961, 1963
- 56) H. Ringsdorf, Strahlentherapie 132, 627 (1967)
- 57) H. Böhme, Ber.dtsch.chem.Ges. 69, 1610 (1936)
- 58) F.R. Mayo, J.Amer.Chem.Soc. 65, 2324 (1943)

- 59) R. Honwink, A.J. Stavermann, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig, 1962, Bd. I, S. 194
- 60) B. Vollmert, Grundriß der Makrom. Chemie, Springer Verlag, Berlin 1962, S. 63
- 61) E.E. Royals, L.L. Harrel jr., J.Amer.Chem.Soc. 77, 3406 (1955)

6. LEBENS LAUF

Am 11. April 1930 wurde ich als Sohn des Diplom-Chemikers Dr. phil. Walter Gollmer (gest. 5. Juni 1965) und seiner Ehefrau Susanne, geb. Eras in Essen geboren.

Die Grundschule besuchte ich ab 1937 in Scheidt b. Saarbrücken und nach der Evakuierung 1939 in Göttingen und Neunkirchen/Saar. Im Herbst 1941 wurde ich in die Oberschule in St.Ingbert/Saar aufgenommen. Nach unserer Flucht im Winter 1944 besuchte ich kurzzeitig die Oberschule in Göttingen, ab Herbst 1945 wieder die Oberschule in St.Ingbert und ab 1948 das mathem.-naturwiss. Helmholtz-Gymnasium in Essen, wo ich im März 1952 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1952 begann ich an der Marburger Philipps-Universität das Studium der Chemie. Nach einer Unterbrechung des Studiums ab Ende 1956, legte ich am 23. Feb. 1960 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 11. Juni 1963 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Die Diplom-Arbeit führte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.H. Müller am Institut für Polymere in Marburg aus.

1965 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Doktorarbeit. Im August 1965 heiratete ich die chem.techn. Assistentin Ursula Diederichs.

